

Geschlossen am 1. Mai 1896.

1896.

N. 5.

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FÜHRT DURCH

F. A. C. GRER, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 58. HEFT 1

DER GANZEN FOLGE 396. BANDES 1. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND BESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
12 Hefen (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

## I n h a l t.

	Seite
1. P. Drude. Anomale electrische Dispersion von Flüssigkeiten . . . . .	1
2. A. Hagenbach. Thermoelemente aus Amalgamen und Electrolyten . . . . .	21
3. M. Wien. Ueber die Polarisation bei Wechselstrom . . . . .	37
4. L. Arons. Ueber den Lichtbogen zwischen Quecksilberelectroden, Amalgamen und Legirungen . . . . .	73
5. C. Fromme. Ueber die Aenderung der electrischen Leitfähigkeit durch electrische Einflüsse . . . . .	96
6. G. C. Schmidt. Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz . . . . .	103
7. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über Licht . . . . .	131
8. W. Ostwald. Zur Energetik . . . . .	154
9. K. Scheel. Tafeln zur Reduction der Ableitungen an Quecksilberthermometern aus verre dur und den Jenner Gläsern 18 <sup>m</sup> und 50 <sup>m</sup> auf die Wasserstoffscale . . . . .	168
10. Th. Aréndt. Die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre auf Grund spectroscopischer Untersuchungen . . . . .	171
11. R. W. Wood. Ueber eine neue Form der Quecksilberluftpumpe und die Erhaltung eines guten Vacuums bei Röntgen'schen Versuchen . . . . .	205

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Durch mich ist zu verkaufen ein einem Berliner Institut gehöriges

### completes Exemplar dieser Zeitschrift

(Reihe GRAY 1790—97, Reihe GILBERT 1799—1824, Reihe POGGENDORFF 1824—1877, Reihe WIEDEMANN — mit Beiblättern — 1877—1892, mit allen Registern und Ergänzungsbänden)

Das Exemplar ist garantiert vollständig, in Originaldrucken und fast durchweg gleichförmig gebunden. Preis M 3400. — bei günstigen Zahlungsbedingungen.

Leipzig.

Johann Ambrosius Barth.







ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 58.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

ANNALEN  
DER  
18908  
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 58.

DER GANZEN FOLGE 294. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK.

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

THE  
PHYSICIAN AND CHEMIST

OF THE

PHYSICIAN AND CHEMIST

OF THE

PHYSICIAN AND CHEMIST

OF THE

PHYSICIAN AND CHEMIST

OF THE



# Inhalt.

Neue Folge. Band 58.

## Fünftes Heft.

	Seite
1. P. Drude. Anomale electrische Dispersion von Flüssigkeiten	1
2. A. Hagenbach. Thermoelemente aus Amalgamen und Electrolyten . . . . .	21
3. M. Wien. Ueber die Polarisation bei Wechselstrom . . . .	37
4. L. Arons. Ueber den Lichtbogen zwischen Quecksilberelectroden, Amalgamen und Legirungen . . . . .	73
5. C. Fromme. Ueber die Aenderung der electrischen Leitfähigkeit durch electrische Einflüsse . . . . .	96
6. G. C. Schmidt. Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz . .	103
7. P. Glan. Theoretische Untersuchungen über Licht . . . .	131
8. W. Ostwald. Zur Energetik . . . . .	154
9. K. Scheel. Tafeln zur Reduction der Ablesungen an Quecksilberthermometern aus verre dur und den Jenaer Gläsern 16 <sup>III</sup> und 59 <sup>III</sup> auf die Wasserstoffscala . . . . .	168
10. Th. Arendt. Die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre auf Grund spectroscopischer Untersuchungen . .	171
11. R. W. Wood. Ueber eine neue Form der Quecksilberluftpumpe und die Erhaltung eines guten Vacuums bei Röntgen'schen Versuchen . . . . .	205

*Geschlossen am 1. Mai 1896.*

## Sechstes Heft.

	Seite
1. A. P. Sokolow. Experimentelle Untersuchungen über die Electrolyse des Wassers. (Erste Mittheilung) . . . . .	209
2. I. Klemenčič. Ueber den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen . . . . .	249
3. F. Kolářek. Ueber electriche Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spectra einfacher Beschaffenheit . . . . .	271
4. H. Veillon. Ueber die Magnetisirung des Stahles durch die oscillatorische Entladung der Leydener Flasche . . . . .	311
5. A. Ebeling und E. Schmidt. Ueber magnetische Ungleichmässigkeit und das Ausglühen von Eisen und Stahl . . . . .	330
6. A. Ebeling. Prüfung der magnetischen Homogenität von Eisen- und Stahlstäben mittels der electriche Leitungsfähigkeit . . . . .	342
7. O. Zoth. Beitrag zur Kenntniss der Röntgen'schen Strahlung und der Durchlässigkeit der Körper gegen dieselbe . . . . .	344
8. F. Auerbach. Die Härtescala in absolutem Maasse . . . . .	357
9. F. Auerbach. Bestimmung einiger hoher Elasticitätsmoduln, nebst Bemerkungen über die Ermittlung von Moduln mit einem Minimum von Material . . . . .	381
10. L. Hermann. Zur Frage betreffend den Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe . . . . .	391
11. P. Glan. Zur Photographie in naturähnlichen Farben . . . . .	402
12. A. Blümcke. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. A. Oberbeck: „Ueber den Verlauf der electriche Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen. . . . .	405
13. P. Lebedew. Notiz über den Betrieb der Inductorien und Stimmgabeln von Gleichstromcentralen . . . . .	408
14. E. Ketteler. Notiz, betreffend die Natur der Röntgen'schen X-Strahlen . . . . .	410
15. K. Wesendonck. Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Christiansen über den Ursprung der Berührungselectricität . . . . .	411
16. F. Neesen. Einrichtung an der hahnlosen Quecksilberluftpumpe . . . . .	415

*Geschlossen am 1. Juni 1896.*

## Siebentes Heft.

1. L. Sohncke. Polarisirte Fluorescenz; ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper . . . . .	417
2. F. Paschen. Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper . . . . .	455

	Seite
3. A. Pflüger. Ueber die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	493
4. G. Schwalbe. Ueber das electrische Verhalten der von electrisirten Flüssigkeiten aufsteigenden Dämpfe . . . . .	500
5. F. Kohlrausch. Ueber Widerstandsmessungen von Electrolyten mit Wechselströmen durch das Dynamometer . . . . .	514
6. W. Duane. Ueber eine dämpfende Wirkung des magnetischen Feldes auf rotirende Isolatoren . . . . .	517
7. A. Kohn. Versuche über magnetisch weiche und harte Körper	527
8. M. Wien. Einheitsrollen der Selbstinduction. . . . .	553
9. A. H. Bucherer. Die Wirkung des Magnetismus auf die electromotorische Kraft. . . . .	564
10. W. J. Waggener. Ueber die Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperaturen im Bunsen'schen Blaubrenner . . . . .	579
11. L. Boltzmann. Zur Energetik . . . . .	595
12. M. Toepler. Zur Gasdiffusion. . . . .	599

*Geschlossen am 21. Juni 1896.*

**Achtes Heft.**

1. Br. Donath. Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele . . .	609
2. W. Wien. Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers . . . . .	662
3. A. Pflüger. Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen. . . . .	670
4. J. R. Rydberg. Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases . .	674
5. L. Arons. Ueber die Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen. . . . .	680
6. W. Leick. Ueber das magnetische Verhalten galvanischer Eisen-, Nickel- und Cobaltniederschläge . . . . .	691
7. V. v. Lang. Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle.	716
8. M. Wien. Ueber die Periode, für welche die Amplitude einer erzwungenen Schwingung ein Maximum wird . . . .	725
9. W. Wien. Ueber die auf einer schweren Flüssigkeit möglichen Wellen von sehr kleiner Höhe . . . . .	729

	Seite
10. W. Müller-Erzbach. Neue Versuche über die Fernwirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten . . . . .	736
11. A. Schlamp. Ueber eine Bestimmung specifischer Wärmen mittels des electrischen Stromes. . . . .	759
12. O. Müller. Einige Bemerkungen über Röntgen-Strahlen . . . . .	771
13. M. Eschenhagen. Werthe der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1895 . . . . .	775

*Geschlossen am 15. Juli 1896.*

### Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. P. Drude.  
 „ II. F. Paschen Fig. 1—4.  
 „ III. W. J. Waggener Fig. 1—19.  
 „ IV—VI. Br. Donath.

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

**1. Anomale electrische Disperston von Flüssigkeiten; von P. Drude.**

(Auszug des Herrn Verf. aus den Abhandl. der k. sächs. Gesellsch. der Wiss., Bd. XXIII der math.-phys. Klasse.)

(Hierzu Taf. I.)

Bei der Beschreibung einer Untersuchungsmethode für den electrischen Brechungsexponenten von Flüssigkeiten<sup>1)</sup> hatte ich das auffällige Resultat erwähnt, dass kurze electrische Wellen (von 70 cm Wellenlänge in Luft) in Alkohol und besonders in Glycerin in viel stärkerem Grade gedämpft werden, als in Wasser, oder in wässerigen Salzlösungen. Dies muss deshalb auffällig erscheinen, weil die Dämpfung electrischer Wellen in einer Substanz von deren electrischer Leitfähigkeit abhängen muss in der Weise, dass erstere mit der letzteren zunehmen muss. Nun ist aber die Leitfähigkeit von Glycerin oder Alkohol bei weitem geringer, als die von Wasser oder gar wässerigen Salzlösungen. Trotzdem kann man aber mit Hülfe der damals beschriebenen Methode sehr leicht constataren, dass Glycerin jene kurzen electrischen Wellen zweifellos stärker dämpft, als eine etwa 0,8proc. Kupfersulfatlösung, deren Leitfähigkeit bei 18° C. bezogen auf Quecksilber als Einheit  $4700 \cdot 10^{-10}$  ist, während das von mir benutzte Glycerin, wenn es nach der Kohlrausch'schen Methode mit Hülfe eines Inductionsapparates untersucht wird, bei 18° die Leitfähigkeit  $2,84 \cdot 10^{-10}$  besitzt. Ich habe jetzt durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche ermittelt, dass eine etwa 5proc. Kupfersulfatlösung, deren Leitfähigkeit  $17000 \cdot 10^{-10}$  ist, electrische Wellen der in Luft gemessenen Wellenlänge von 74 cm ebenso stark dämpft, wie Glycerin, nämlich in dem Maasse, dass die Welle sich auf der Strecke von  $\frac{3}{2}$  Wellen-

1) P. Drude, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss., math.-phys. Kl. p. 329. 1895.; Wied. Ann. 55. p. 633. 1895.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 68.

längen todt läuft. Die Leitfähigkeiten beider Flüssigkeiten verhalten sich wie 6000 zu 1.

*Es kann also vorkommen, dass Substanzen, welche für langsame electriche Wechselfelder, wie sie z. B. Inductionsapparate erzeugen, im Verhältniss 6000 zu 1 verschieden isoliren, für sehr schnelle electriche Wechselfelder gleich schlecht isoliren.*

Durch Ausdehnung der Untersuchung auf mehrere Flüssigkeiten habe ich constatirt, dass derartige Auffälligkeiten bei denjenigen Substanzen hohen Moleculargewichtes anzutreffen sind, deren Dielectricitätsconstante stark vom Quadrat des optischen Brechungsexponenten abweicht, welche also nach der Dispersionstheorie Eigenschwingungen besitzen, die langsamer als die des Lichtes sind. *Es zeigt sich allemal in diesen Fällen eine zum Theil sehr starke anomale Dispersion und Absorption, d. h. der electriche Brechungsexponent nimmt mit zunehmender Schwingungszahl ab, die Absorption zu.*

Das Moleculargewicht hat jedenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Erscheinung. In der Reihe der Alkohole wird die anomale Absorption und Dispersion für bestimmte Schwingungsgebiete in sehr hohem Grade intensiver, je höher das Moleculargewicht ist, d. h. je complicirter das Molecül gebaut ist. *Complicirtere Molecüle der Alkohole besitzen demnach langsamere Eigenschwingungen, als einfachere, und diese mit der chemischen Constitution in so einleuchtendem Zusammenhange stehende Thatsache wird sich vermuthlich auch für andere homologe Reihen bestätigen, welche überhaupt sehr langsame Eigenschwingungen besitzen.*

Auch will ich gleich im Voraus bemerken, dass ich für Wasser, in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtern, keine Dispersion und Absorption habe nachweisen können. Nach den Resultaten, welche ich bei anderen Flüssigkeiten erhalten habe, muss ich vermuthen, dass das niedrige Moleculargewicht des Wassers, d. h. die Kleinheit des Molecüls, die Eigenschwingungen in Gebiete rückt, in deren Nähe man mit den bisherigen experimentellen Hilfsmitteln nicht gelangen konnte. So ist wohl durch die, ich möchte sagen zufällige Kleinheit des Wassermolecüls eine Erscheinung bei den so zahlreich angestellten Beobachtungen mit electricen Wellen lange Zeit entgangen, die für andere Flüssigkeiten ganz evident zu Tage tritt.



Besonders merkwürdig muss es ja erscheinen, dass die Schwingungszahlen von verhältnissmässig noch trägen electrischen Wellen schon mit den langsamsten Eigenschwingungen von Flüssigkeiten selbst sehr hohen Moleculargewichtes vergleichbar oder gar benachbart werden. Aus diesem Grunde bin ich anfangs sehr skeptisch bei der Deutung dieser Erscheinungen verfahren, als ich zunächst beim Glycerin und Alkohol starke Absorption bemerkte und für Glycerin nur eine halb so grosse Dielectricitätsconstante erhielt, als sie Thwing<sup>1)</sup> für langsamere Schwingungen gewonnen hat. Ich liess zunächst<sup>2)</sup> die Ursache hierfür offen zwischen den beiden Möglichkeiten, dass jene Flüssigkeiten in der Nähe der von mir benutzten Schwingungen auswählende Absorption besässen, oder dass das Glycerin stark verunreinigt wäre.

Später<sup>3)</sup> habe ich, weil mir auswählende Absorption und anomale Dispersion für die benutzten electrischen Wellen zu unwahrscheinlich schien, vermuthet, dass ein mangelnder metallischer Contact eines Drahtbügels, welcher die Drähte *DD* überbrückt, längs denen sich die electrischen Wellen fortpflanzen, Ursache der Dämpfung der Wellen sein könnte. Bei dem zähflüssigen Glycerin drängt sich leicht diese Vorstellung auf. Indess kann ich nicht leugnen, dass schon damals das Verhalten des Alkohols mir sehr wenig dadurch erklärt schien, da in ihm der Bügelcontact doch sicherlich nicht schlechter ist, als im Wasser, welches auf die Wellen keine merkliche Dämpfung ausübt.

Da die Dämpfung in Glycerin ganz dieselbe ist<sup>4)</sup>, wenn nicht ein beweglicher Bügel die Drähte *DD* überbrückt, sondern wenn dieselben ein einziges zusammenhängendes Drahtstück von zu variirender Länge bilden, so ist es ausgeschlossen, dass die hier angewandte Messungsmethode durch zufällige, störende Nebenumstände falsche Resultate liefert. — Im Gegentheil stimmen dieselben bei normal sich verhaltenden Flüssig-

1) Ch. B. Thwing, Zeitschr f. phys. Chem. 14. p. 286. 1894.

2) P. Drude, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. I. c. p. 342, Anm. 3; p. 348, Anm. 1.

3) Beim Abdruck des Gesellschaftsber. in Wied. Ann. 55. p. 646, Anm. 3; p. 652, Anm. 1. 1895.

4) Die Anordnung dieses Versuches ist in den Abhandl. der sächs. Gesellsch. I. c. p. 39 genauer beschrieben.

keiten mit grosser Genauigkeit mit den Resultaten, welche andere Forscher nach anderen Methoden erhalten haben, überein, und überhaupt erweist sich die Präcision der Methode als so gross, wie ich sie ursprünglich nicht für möglich gehalten hatte.<sup>1)</sup> Ich werde die Präcision bei den einzelnen Resultaten angeben.

Kurz nach Vollendung des Druckes dieser Arbeit in den Abhandl. der k. sächs. Gesellsch. der Wiss. ist eine Arbeit von A. D. Cole<sup>2)</sup> in Wied. Ann. erschienen, in welcher starke anomale Dispersion des Aethylalkohols für Wellen, welche noch wesentlich kürzer als die von mir angewandten sind, constatirt ist. Ich möchte betonen, dass die von mir erhaltenen Zahlen ohne Kenntniss der Arbeit von Cole gewonnen sind und dass daher die Uebereinstimmung des von uns Beiden nach ganz verschiedenen Methoden (Cole benutzte die Reflexionsintensität) für Aethylalkohol gefundenen<sup>3)</sup> Resultates für die Zuverlässigkeit desselben spricht.

1) Bei der ersten Mittheilung (Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. l. c. p. 361, Wied. Ann. l. c. p. 655) habe ich angegeben, dass die Methode die Dielectricitätsconstante mit einer Genauigkeit von 2 Proc. zu bestimmen erlaube. Ich habe mich jetzt davon überzeugt, dass sie für Substanzen, die keine starke auswählende Absorption für die benutzten Wellen besitzen, wesentlich höher, oft bis auf  $\frac{1}{2}$  Proc., getrieben werden kann, vgl. Abhandl. l. c.

2) A. D. Cole, Wied. Ann. 57. p. 290. 1896.

3) Ich muss Cole die Priorität hinsichtlich der Entdeckung der anomalen electrischen Dispersion beim Aethylalkohol zusprechen. — Vorher ist im Mai 1895 (Ber. der k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. math.-phys. Klasse, 1895, Sitzung vom 6. Mai) von mir das Resultat ausgesprochen, dass für Glycerin das Quadrat des electrischen Brechungsexponenten für kurze Wellen fast halb so gross ist wie seine Dielectricitätsconstante, welche von Thwing für langsamere Schwingungen ermittelt wurde. Wenn gleich ich damals die Interpretation dieses Resultates als anomale Dispersion nur sehr zweifelhaft ausgesprochen habe, so ist es doch als erste Entdeckung derselben bei Flüssigkeiten überhaupt anzusehen, da bei genauer Untersuchung jene Beobachtung thatsächlich allein als Dispersion interpretirt werden kann. Solche genauen Untersuchungen, die mich über den Zweifel etwaiger Interpretation erhoben, habe ich im Juli 1895 angestellt, aber noch nicht sofort publicirt, weil ich mehrere Flüssigkeiten nach ihrer Dispersion zunächst prüfen wollte. — Auch habe ich an der citirten Stelle für Aethylalkohol zuerst Beobachtungen mitgetheilt, welche bei richtiger Interpretation als anomale Absorption electrischer Wellen, d. h. als eine nicht der Leitfähigkeit entsprechende Absorption anzusehen sind.

## Beschreibung des Apparates.

Hinsichtlich der Details verweise ich auf die frühere Mittheilung und den Originalaufsatz<sup>1)</sup> in den Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. Bd. XXIII. Ich will hier nur das Wesentliche wiederholen (vgl. die skizzirte Fig. 1).

Es sind zwei verschiedene Erreger der electrischen Wellen und dem entsprechend zwei verschiedene Schwingungsdauern zur Untersuchung angewandt worden. Die Schwingungsdauern verhalten sich etwa wie 1:3. Der kleinere Erreger besteht aus zwei halbkreisförmig gebogenen, 3 mm dicken, Drähten *EE*, welche zusammen einen Kreis von 5 cm Durchmesser bilden. An ihrem einen Ende tragen sie zwei Messingkugeln von 5 mm Durchmesser, zwischen denen ein Funkenspiel durch Zuleitung von einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparate *J* zu Stande

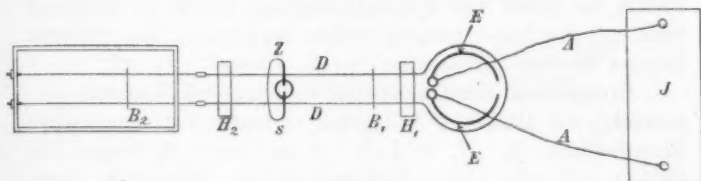


Fig. 1.

gebracht wird. Von diesen Zuleitungsdrähten *AA* liegt der eine metallisch an der einen Entladungskugel, während der andere eine kleine Funkenstrecke mit der anderen Entladungskugel bildet. Beide Funkenstrecken (letzte und die zwischen den Messingkugeln) sind mikrometrisch verstellbar.

Der Ruhmkorff'sche Apparat besitzt einen schnell schwingenden Deprez'schen Unterbrecher. — Der grössere Erreger besteht aus zwei längeren, halbkreisförmigen Kupferdrähten, welche zusammen einen Kreis von 15 cm Durchmesser bilden. Im Uebrigen ist der Apparat für diese längeren, wie für jene kürzeren Wellen ganz gleich construirt.

Der Erreger ist nahe (auf 1 mm Distanz) umgeben von einem 1 mm dicken, kreisförmig gebogenen Kupferdraht (Empfänger), der in die beiden Paralleldrähte *DD* ausläuft, deren

1) Derselbe ist einzeln bei S. Hirzel, Leipzig (Preis 2 Mark), zu beziehen.

Axen 1,8 cm. Distanz besitzen. Die Parallelität und Unveränderlichkeit wird durch Einklemmen und Straffspannen durch Ebonithalter  $H_1, H_2$  an zwei Stellen gesichert. In etwa 10 cm Distanz von den Messingkugeln des Erregers ist eine Brücke  $B_1$ , bestehend aus 1 mm dickem Kupferdraht, oder 1 mm breiten Kupferblechstreifen, über die Drähte  $DD$  gelegt.

Jenseit  $B_1$  kann eine zweite Brücke  $B_2$  über den Drähten  $DD$  verschoben werden. Bei bestimmten Lagen (Knoten der electrischen Kraft) von  $B_2$  bilden sich intensive stehende electrische Wellen zwischen  $B_1$  und  $B_2$ , deren Existenz an dem Aufleuchten einer zwischen die Drähte  $DD$  gebrachten Zehnder'schen Vacuumröhre  $Z$  erkannt wird. Die Glimmelectroden dieser Zehnder'schen Röhre sind durch einen 14,5 bez. 70 cm langen Kupferdraht  $s$  verbunden. Dadurch besitzt die Röhre eine Eigenschwingung, welche in Resonanz steht mit den Schwingungen, welche der kleinere, bez. grössere Erreger in dem Drahtsystem vor  $B_1$  erzeugt.

Erreger und Empfänger sind in Petroleum (Kaiseröl) eingetaucht, die Drähte  $DD$  dagegen verlaufen zwischen beiden Ebonithaltern  $H_1, H_2$  in Luft. 4 cm hinter  $H_2$  tragen die Drähte  $DD$  sehr kleine Klemmschrauben, vermittelt deren man nach Belieben entweder eine 2 m lange Luftleitung, die aus straff und genau parallel gespannten 1 mm dicken Kupferdrähten besteht, anlegen kann, oder eine Drahtleitung, welche einen Trog aus glasiertem Thon durchsetzt, in welchen die zu untersuchenden Flüssigkeiten gegossen werden (in Fig. 1 ist letztere Anordnung gezeichnet).

Der Thontrog hat 31 cm Länge, 12 cm Höhe, 10 cm Breite im Lichten.<sup>1)</sup> Die Schmalseiten besitzen je zwei Löcher, welche den Eintritt einer 1 mm dicken Drahtleitung in den Trog ermöglichen. Diese ist durch Korkstopfen in den Löchern auf 1,8 cm Axenabstand festgeklemmt und reicht über die Vorderwand in derartiger Länge (etwa 4 cm) heraus, dass beim Ansetzen dieser Drahtleitung an die Klemmschrauben der Drähte  $DD$  an der Innenfläche der Vorderwand des Troges, d. h. beim Anfang der Flüssigkeit, bei geeigneter Lage des

1) Die Querdimensionen des Troges brauchen nur 3 cm bei 1 cm Drahtabstand zu betragen, ohne Fehler herbeizuführen. Man kann also auch mit dem zehnten Theil der Substanzmengen arbeiten.

Bügels  $B_1$  genau der erste wahre Knoten des Wellenzuges hinter  $B_1$  liegt.

Als Bügel  $B_2$  ist stets ein gerader, 2 cm langer Kupferdraht gewählt. Er trägt in der Mitte an einem Seidenfaden oder feinem versilberten Kupferdraht eine 12 mm grosse Bleikugel, welche ihm durch seine Schwere guten Contact mit der Drahtleitung sichert. Für die Luftleitung ist der Bügel mit der Hand verschoben, da eine Einstellungsgenauigkeit von 1 mm bei 37 cm Knotenabstand (halber Wellenlänge) vollkommen genügt, für die Leitung des Troges ist eine besondere Einrichtung zur Bügeleinstellung construiert, da bei der kurzen Wellenlänge in einigen Flüssigkeiten (4 cm Knotenabstand im Wasser) der Bügel  $B_2$  eine genaue Parallelführung besitzen

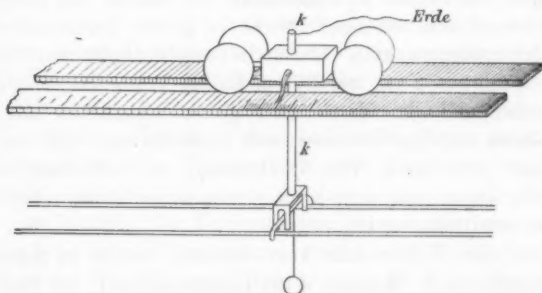


Fig. 2.

muss und seine Lagen auf  $\frac{1}{10}$  mm abgelesen werden müssen. Der Bügel  $B_2$  passt nämlich knapp in eine, an einem dicken Kupferdraht  $k$  (vgl. Fig. 2) befestigte Messinggabel, welche dem Bügel  $B_2$  nur noch verticale Bewegungen gestattet. Der Kupferdraht  $k$  ist mit einem kleinen Wagen befestigt, der auf zwei Metallschienen rollen kann, welche auf der Oberseite des Thontroges befestigt sind. Die eine der Metallschienen ist in Millimeter getheilt.<sup>1)</sup>

1) Der Apparat (Erreger mit mikrometrischer Einstellung beider Funkeustrecken, 1 m lange Luftleitung mit Wagenführung der Brücke, zwei Glaskästen, von denen der eine  $\frac{3}{4}$  Liter, der kleinere 0,27 Liter beansprucht und deren Drahtleitung vergoldet ist, darauf passende Metallschienen mit Wagen, eventuell auch auf Resonanz abgestimmte Zehn

## Untersuchungsmethode.

## 1. Methode der Leuchtwirkungen.

Die gegenseitigen Abstände der Knoten der electrischen Kraft in den Drähten  $DD$  können durch Ermittlung der Stellungen des Bügels  $B_2$  erhalten werden, für welche die Vacuumröhre  $Z$  maximales Leuchten aufweist. Bequemer und genauer kann man die Punkte längs  $DD$  mit  $B_2$  aufsuchen, an welchen das Leuchten von  $Z$  gerade eingesetzt, da dieses mit grosser Präcision geschieht. Indess fallen die Mittelwerthe zweier solcher benachbarten Einsatzlagen von  $B_2$  nur dann mit den Knotenlagen (für maximales Leuchten) zusammen, wenn die Distanz der Einsatzlagen nicht sehr gross ist. Deshalb wurden zur Ermittlung der Knotenlagen diejenigen Stellungen des Bügels  $B_2$  aufgesucht, für welche das Leuchten der Röhre  $Z$  von mässiger Stärke in grosse Intensität übergeht (Uebergangspunkte). Diese Stellungen liegen nur wenige Centimeter (etwa 2 cm bei 37 cm halber Wellenlänge in Luft) auseinander und ihr Mittel fällt genau zusammen mit den Knotenlagen von  $B_2$ . Sie lassen sich experimentell sehr bequem und scharf ermitteln. Die Wellenlänge in Luft kann schon bei Beobachtung von drei Knoten mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{4}$  Proc. ermittelt werden.

Wenn die Wellen sehr kurz werden, wie es in manchen Flüssigkeiten (z. B. Wasser, 4 cm Knotenabstand) der Fall ist, so kann man auch die relative Lage der Bäuche der electrischen Kraft zu den Knoten erhalten als Mittel der zwei Lagen des Bügels  $B_2$ , für welche das Leuchten der Röhre von  $Z$  gerade einsetzt, da diese dann sehr nahe bei einander liegen, bez. (bei starker Dämpfung in den Flüssigkeiten) für welche das Leuchten von  $Z$  von geringer Intensität zu grösserer Stärke übergeht. Das Mittel dieser Lagen fällt dann zusammen mit denjenigen Bügelstellungen, für welche die Röhre  $Z$ , wenn sie überhaupt leuchtet, minimale Lichtentwicklung zeigt.

Die Beobachtung geschah nun in der Weise, dass zunächst an der Luftleitung die Knotenabstände vermittelst  $B_2$  aufgesucht wurden. Sodann wurde die Luftleitung aus den der'sche Röhre, ist beim Mechaniker Donner des Leipziger physikalischen Instituts für etwa 90 Mk. (mit Zehnder'scher Röhre 18 Mk. mehr) zu beziehen.



Klemmschrauben der Drähte  $DD$  gelöst und, ohne etwas an der Stellung des Bügels  $B_1$ , des Erregers  $EE$ , oder der Zehnder'schen Röhre  $Z$  zu ändern, mit der den Thonkasten durchsetzenden Leitung ausgewechselt. In dem mit Flüssigkeit gefüllten Thonkasten wurden die Knoten bez. Bäuche durch Verschieben des Bügels  $B_2$  symmetrisch hinsichtlich der Zeit durch Hin- und Rückgang ermittelt und beständig die Temperatur der Flüssigkeit gemessen. Schliesslich wurde wieder vorsichtig die Luftleitung an die Drähte  $DD$  geklemmt, und wiederum die halbe Wellenlänge in Luft  $\frac{1}{2}\lambda$  bestimmt. Letzteres geschah, um sicher zu sein, dass während der Versuchsreihe  $\frac{1}{2}\lambda$  constant geblieben wäre. Meistens war  $\frac{1}{2}\lambda$  am Schluss etwa 0,1 Proc. kleiner als am Anfang, was jedenfalls durch die geringe Erwärmung des Petroleumbades des Erregers infolge der Funken und dementsprechende Verkleinerung seiner Dielectricitätsconstante verursacht wird.

Als Beispiel für die Präcision der Methode möge hier nur eine Messung mit destillirtem Wasser ausführlicher mitgetheilt werden. Für die Wellen in Luft bedeuten die Zahlen die Entfernungen der Knotenlagen des Bügels  $B_2$  von der Hinterseite des Ebonithalters  $H_2$  in Centimetern, für die Wellen im Wasser die Entfernungen der successiven Bäuche und Knoten vom Wasseranfang, welcher in einen wahren Knoten gelegt ist. Die erste Zahl entspricht einem Bauch. — Die Zahlen (Ber.) sind aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden. Die hiernach berechnete Wellenlänge ist mit  $\lambda$  bez.  $\lambda'$  gezeichnet.

## Wellen in Luft:

## Anfang:

Beob.	9,0	46,9	84,5	121,1	158,2	
Ber.	9,4	46,7	83,9	121,2	158,4,	$\frac{1}{2}\lambda = 37,25.$

## Schluss:

Beob.	9,1	46,6	84,2	120,7	157,9	
Ber.	9,3	46,5	83,7	120,9	158,0,	$\frac{1}{2}\lambda = 37,17.$

Wellen in Wasser.  $\vartheta = 11,7.$ 

Beob.	1,72	3,80	5,82	7,86	9,94	12,00	14,01	16,07	18,14	20,19	
Ber.	72	77	82	87	93	98	03	08	14	19	
Beob.	22,25	24,25	26,35	28,40	30,52	32,46					
Ber.	24	29	34	40	45	50					

$$\frac{1}{2}\lambda' = 4,104. \quad n = \frac{37,21}{4,104} = 9,067. \quad n^2 = 82,21. \quad \epsilon_H = 82,80.$$

$n$  bedeutet das Verhältniss der Wellenlängen in Luft und Wasser, d. h. den electrischen Brechungsexponenten des Wassers.  $\epsilon_H$  ist die von Heerwagen<sup>1)</sup> für die gleiche Temperatur ( $\vartheta = 11,7$ ) in sehr langsamem Wechselfelde gefundene Dielectricitätsconstante des Wassers.

Die Absorption der electrischen Wellen in der Flüssigkeit kann man dadurch schätzen, dass mit wachsender Absorption die Leuchtintensität der Röhre  $Z$  in den Knotenlagen von  $B_2$  um so mehr abnehmen muss, je weiter  $B_2$  vom Flüssigkeitsanfang entfernt liegt, während die Leuchtintensität in den Bauchstellungen von  $B_2$  dadurch allmählich zunehmen muss. Schliesslich, bei einer gewissen Entfernung, die um so weniger Viertelwellenlängen umfasst, je stärker das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit ist, tritt es ein, dass Knoten- und Bauchstellung von  $B_2$  nicht mehr am Leuchten von  $Z$  zu unterscheiden ist.<sup>2)</sup>

Destillirtes Wasser und selbst Wasser der Leitfähigkeit  $K = 360 \cdot 10^{-10}$  (bezogen auf Quecksilber als Einheit) besitzen keine merkbare Absorption für die electrischen Wellen. Es sind alle innerhalb des Thontroges fallenden Knoten und Bäuche gut erkennbar. — Wässrige Salzlösungen verhalten sich insofern normal, als ihre Dielectricitätsconstante durch den gelösten Körper nicht beeinflusst wird<sup>3)</sup>, während die Absorption electrischer Wellen bestimmter Periode allein durch die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt wird.<sup>4)</sup>

1) F. Heerwagen, Wied. Ann. 49. p. 279. 1893.

2) Die beschriebene Erscheinung, d. h. das allmähliche Verlöschen der stehenden Wellen, tritt, allerdings in sehr geringem Grade, auch an einer sehr langen Luftleitung ein. Hier liegt der Grund für diese Erscheinung fast ausschliesslich in der zeitlichen Dämpfung der vom Erreger entsandten Wellen. Man kann einen oberen Grenzwert dieser zeitlichen Dämpfungsconstante berechnen, wenn man die Knoten zählt, welche mit dem Bügel  $B_2$  noch erkennbar sind. Es ergab sich, dass an einer 12 m langen Luftleitung von 1 mm dicken Kupferdraht in 1,8 cm gegenseitigen Abstand noch *einunddreissig* äquidistante Knotenstellungen von  $B_2$  deutlich erkennbar waren. Daraus berechnet sich als oberer Grenzwert für das zeitliche logarithmische Dekrement  $\gamma \lesssim 0,06$ .

3) Mit welcher Genauigkeit sich dieses behaupten lässt, werde ich an anderer Stelle mittheilen.

4) Dieses Resultat hat auch P. Zeemann (Commun. fr. the Labor. of Phys. at the Univ. of Leiden. Nr. 22) kurz vor Veröffentlichung meiner Arbeit publicirt.

Letzteres Resultat gilt, wie schon eingangs erwähnt wird, nicht für andere Flüssigkeiten, z. B. die Alkohole. Man erhält nun die Absorption der letzteren nach gewissen theoretischen Berechnungen<sup>1)</sup> aus der Beobachtung, für welche Leitfähigkeit einer wässerigen Salzlösung gerade so viele Knoten und Bäuche erkennbar sind, wie für die untersuchte Flüssigkeit.

Wegen der Schnelligkeit der Schwingungen hört erst bei grosser Leitfähigkeit einer wässerigen Salzlösung die Bildung stehender electrischer Wellen auf. So ist mit dem kleinen Erreger der erste Bauch in einer Kupfersulfatlösung der Leitfähigkeit  $K = 38\,000 \cdot 10^{-10}$  noch erkennbar.

## 2. Widerstandsmethode.

An Stelle der Leuchtintensität in der Vacuumröhre kann man<sup>2)</sup> gut die Messung des galvanischen Widerstandes ihres luminiscirenden Gasraumes benutzen zur Abschätzung der Intensität der electrischen Kraft an der Vacuumröhre, wenn der Bügel  $B_2$  auf der Drahtleitung verschoben wird. Man erzielt dadurch den Vortheil, dass man so in gewisser Weise das Bild der Welle längs der ganzen Drahtleitung erhalten kann. Da der Widerstand der luminiscirenden Gasstrecke sehr hoch ist (Millionen Ohm), so verwendet man zu seiner Messung passend ein Electrometer, anstatt eines Galvanometers. Die Versuchsanordnung war ganz ähnlich, wie ich sie früher (l. c., vgl. dort das Detail) für Luftwellen angewandt und beschrieben habe. Es wurden zwei als Resonatoren gleich abgestimmte Zehnder'sche Röhren  $Z_1$  und  $Z_2$  angewandt, von denen  $Z_1$  in der im Vorigen benutzten Lage hinter  $B_1$  lag, während  $Z_2$  dicht vor  $B_1$  lag und als Reagens auf die magnetische Kraft angewandt wurde.  $Z_2$  diente als Standardröhre für die Erregerschwingungen, der Widerstand von  $Z_1$  wurde durch ein Thomson'sches Quadrantelectrometer mit dem Widerstand von  $Z_2$  bei verschiedenen Bügellagen  $B_2$  verglichen. Die Nadel des Electrometers wurde, falls  $Z_1$  gut leuchtet, während  $Z_2$  (durch Entfernung von der Drahtleitung  $DD$ ) dunkel bleibt, zum Potential von 167 Kupfer-Zink-Elementen, die in Leitungswasser

1) Diese sollen in einem späteren theoretischen Theil gegeben werden.

2) P. Drude, Wied. Ann. 53. p. 761. 1894.

tauchten, geladen. Wenn dagegen  $Z_1$  dunkel ist und  $Z_2$  leuchtet (was es in seiner bei den Versuchen benutzten Lage vor  $B_1$  immer thut), so war das Nadelpotential durch Leitung über  $Z_2$  gleich Null. Die Quadranten des Electrometers waren zur Potentialdifferenz von drei Kupfer-Zink-Elementen geladen.

Die Resultate für Wasser, Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  und Glycerin sind in den Curven<sup>1)</sup> der Tafel I graphisch dargestellt. Die Abscissen sind die Entfernung  $d$  der Brücke  $B_2$  vom Flüssigkeitsanfang in natürlicher Grösse, die Curven stellen daher die in der Flüssigkeit fortgepflanzten electricischen Wellen hinsichtlich der Lage ihrer Knoten und Bäuche in natürlicher Grösse quantitativ, hinsichtlich ihrer Absorption qualitativ dar. Die Ordinaten sind den Electrometerauschlägen proportional, von den in der Tafel stark gezeichneten geraden Linien als Nulllinien aus gerechnet. Die Maxima der Ordinaten entsprechen den Knotenstellungen von  $B_2$ . Aus den Curven kann man anschaulich entnehmen, dass beim Wasser und den wässerigen Salzlösungen die Lage der Knoten und Bäuche unabhängig von der Leitfähigkeit ist, und dass die halbe Wellenlänge  $\frac{1}{2}\lambda'$  etwa  $16,5:4 = 4,12$  ist.

Diese Beobachtungen sollen aber weniger dazu dienen, das Verhältniss  $\lambda:\lambda'$  genau zu ermitteln, da dieses schärfer mittelst der Methode der Leuchtwirkungen möglich ist, als vielmehr anschaulich das Wachsen der Absorption mit steigender Leitfähigkeit zu erweisen. Dieses Wachsen der Absorption richtet sich, wie die Curven zeigen, nur nach der Leitfähigkeit  $K$ <sup>2)</sup>, nicht nach der Natur des gelösten Salzes.

Ganz eclatant zeigt sich aus den Curven das abnorme Verhalten des Glycerins, da dies an Dämpfung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit  $K = 20\,000$  etwa gleichkommt. Die Viertelwellenlänge im Glycerin ist etwa  $\frac{1}{4}\lambda' = 3,5$ .

Diese Widerstandsmethode ist auf andere Flüssigkeiten nicht angewandt worden, da sie sehr zeitraubend ist und die Methode der Leuchtwirkungen nicht nur schneller, sondern auch sicherer arbeitet.

1) Hinsichtlich der numerischen Werthe, nach denen die Curven construirt sind, vgl. den Originalaufsatz.

2) Die numerischen Werthe für  $K$  sind in der Tafel angegeben.

## Fehlerquellen.

Solche können entstehen:

1. durch zu geringe seitliche Ausdehnung der Flüssigkeit,
2. falls der galvanische Widerstand der Drähte *DD* eine gewisse Höhe überschreitet,
3. durch falsche Lage des Flüssigkeitsanfangs,
4. eventuell hat auch die Lage des Flüssigkeitsendes etwas Einfluss auf das Resultat.

Hinsichtlich der Discussion und Vermeidung dieser Fehlerquellen verweise ich auf den Originalaufsatz.

## Resultate.

Im Folgenden bezeichnet  $n$  den electriche Brechungs-exponenten, d. h. das Verhältniss der Wellenlängen in Luft und in der betreffenden Flüssigkeit. In Klammer ist die Genauigkeit beigelegt, mit der  $n$  nach den Beobachtungen als ermittelt anzusehen ist.  $\vartheta$  bezeichnet die Versuchstemperatur. Die Beobachtungen sind ausführlicher im Originalaufsatz mitgetheilt.

1. Destillirtes Wasser.<sup>1)</sup>

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 17^{\circ}$ ;  $n = 8,95 (\pm \frac{1}{4} \text{ Proc.})$

$\vartheta = 11,7^{\circ}$ ;  $n = 9,07 (\pm \frac{1}{4} \text{ „})$

Grosser „  $\vartheta = 11,6^{\circ}$ ;  $n = 9,03 (\pm \frac{1}{2} \text{ „})$

*Absorption ist nicht bemerkbar.* —  $n^2$  stimmt mit den zuverlässigsten Zahlen, welche andere Beobachter mit langsameren electriche Wechselfeldern für die Dielectricitätsconstante des Wassers erhalten haben, innerhalb 1 Proc. Abweichung überein. Da die Schwingungszahl des kleinen Erregers (reciproke Dauer einer Doppelschwingung) 400 Millionen in der Secunde ist, so ist also die Dielectricitätsconstante des Wassers bis zu Schwingungen der Schwingungszahl 400 Millionen in der Secunde innerhalb 1 Proc. constant.

1) Mit Wasser sind sehr viele Versuche unter variirenden Umständen angestellt. Das Resultat aller dieser Versuche, sowie der Temperaturcoefficient, soll später mitgetheilt werden. Hinsichtlich des letzteren will ich aber schon hier bemerken, dass ich ihn bis zur Temperatur  $25^{\circ}$  sehr nahe in Uebereinstimmung mit der Heerwagen'schen Zahl gefunden habe.

2. *Glycerin*, käuflich reines. Spec. Gew. 1,26 bei 15°.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 15$ ;  $n = 5,04 (\pm 3 \text{ Proc.})$

Grosser „  $\vartheta = 15$ ;  $n = 6,24 (\pm 3 \text{ „})$

*Absorption ist sehr bedeutend.* Es war nur der erste Bauch und der erste Knoten erkennbar, letzterer beim kleinen Erreger schwieriger, als beim grossen. *Der Brechungsexponent besitzt starke anomale Dispersion.*

3. *Methylalkohol*, von Kahlbaum als acetonfrei bezogen. Spec. Gew. 0,796 bei 15°.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 16,5$ ;  $n = 5,76 (\pm \frac{1}{4} \text{ Proc.})$

*Absorption ist nicht bemerkbar.*

4. *Aethylalkohol*, 99,5proc.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 16,4$ ;  $n = 4,80 (\pm \frac{1}{4} \text{ Proc.})$

Grosser „  $\vartheta = 18,4$ ;  $n = 4,92 (\pm 1 \text{ „})$

*Absorption deutlich bemerkbar*, der zweite Knoten ist mit dem kleinen Erreger nicht mehr zu erkennen. *Der Brechungsexponent besitzt anomale Dispersion*, die allerdings nicht stark ist, aber unzweideutig aus den Beobachtungen folgt.

5. *Amylalkohol*, von Kahlbaum bezogen. Spec. Gew. 0,812 bei 16°.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 18,5$ ;  $n = 2,34 (\pm 2 \text{ Proc.})$

Grosser „  $\vartheta = 17,3$ ;  $n = 3,03 (\pm 1,5 \text{ „})$

*Die Absorption ist sehr stark*, noch etwas stärker als bei Glycerin. — *Der Brechungsexponent besitzt starke anomale Dispersion.*

6. *Essigsäure*, Eisessig, von Kahlbaum bezogen.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 19,5$ ;  $n = 2,51 (\pm \frac{1}{2} \text{ Proc.})$

Grosser „  $\vartheta = 17,0$ ;  $n = 2,66 (\pm 1 \text{ „})$

*Die Absorption ist ziemlich stark*, der zweite Knoten ist mit dem kleinen Erreger nicht einstellbar. *Der Brechungsexponent besitzt deutliche anomale Dispersion.*

7. *Anilin*, von Kahlbaum bezogen. Spec. Gew. 1,03 bei 15°.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 14$ ;  $n = 2,67 (\pm \frac{1}{2} \text{ Proc.})$

*Die Absorption ist gering*, aber deutlich bemerkbar anomal, d. h. grösser, als sie der Leitfähigkeit für constante Ströme entsprechen würde. Der zweite Knoten hat dieselbe Deutlichkeit wie der fünfte bis sechste Knoten im Wasser.



8. *Aethyläther*, von Kahlbaum als wasserfrei bezogen.  
Spec. Gew. 0,722 bei 12°.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 17,8$ ;  $n = 2,10 (\pm \frac{1}{2} \text{ Proc.})$

*Absorption ist nicht mit Sicherheit constatirt.*<sup>1)</sup>

9. *Benzol*, von Kahlbaum als thiophenfrei bezogen.

Kleiner Erreger:  $\vartheta = 19,4$ ;  $n = 1,504 (\pm \frac{1}{2} \text{ Proc.})$

*Absorption ist nicht bemerkbar.*

#### Zusammenfassung.

Im Folgenden stelle ich die hier gewonnenen Resultate zusammen und vergleiche sie mit den Werthen der Dielectricitätsconstante, welche andere Beobachter mit langsameren Wechselzahlen erhalten haben. Ich benutze dazu die Beobachtungen von Heerwagen<sup>2)</sup>, Franke<sup>3)</sup>, Nernst<sup>4)</sup>, Tereschin<sup>5)</sup>, Thwing<sup>6)</sup>, Cohn und Zeemann.<sup>7)</sup> Erstere vier Beobachter haben Wechselzahlen benutzt, die als sehr klein zu bezeichnen sind ( $N$  sehr klein), bei Thwing war die Wechselzahl, wie ich aus den Dimensionen seines Erregers berechnet habe, etwa  $N = 25 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  ( $\lambda = 12 \text{ m}$ ), bei Cohn und Zeemann lag  $N$  zwischen  $27 \cdot 10^6$  und  $100 \cdot 10^6$ . Ihre Beobachtungen, die sich nur auf Wasser beziehen, sind zum Ersatz der (wahrscheinlich unrichtigen) Zahl von Thwing benutzt worden.

Die Zahlen der anderen Beobachter sind auf die Temperatur meiner Beobachtungen, die in der mit  $\vartheta$  überschriebenen Columnne angegeben ist, umgerechnet für folgende Flüssigkeiten unter Annahme folgender Temperaturcoefficienten:

1) Gewisse Anzeichen, die näher im Originalaufsatz angegeben sind, eine ganz geringe anomale Absorption wahrscheinlich machen.

2) F. Heerwagen, Wied. Ann. **49**. p. 272. 1893.

3) A. Franke, Wied. Ann. **50**. p. 163. 1893.

4) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **14**. p. 622. 1894.

5) S. Tereschin, Wied. Ann. **36**. p. 792. 1889.

6) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 286. 1894.

7) E. Cohn u. P. Zeemann, Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam, September 1895.

Dispersionstabelle.

Substanz	Formel	M	$n^s$ opt.	N klein	N 20, 10°	N = 150, 10°		N = 400, 10°		φ
						$n^s$	Abs.	$n^s$	Abs.	
Wasser	H <sub>2</sub> O	18	1,8	80,9 <sup>(1)</sup> 80,0 <sup>(3)</sup>	79,4	79,7	—	80,2	—	17
Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92	2,1		56,2	39,1	3400	25,4	17000	15
Methylalkohol	CH <sub>3</sub> O	32	1,8	32,7 <sup>(4)</sup> (14)	34,0 <sup>(15)</sup>			33,2	—	16
Aethylalkohol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	1,8	25,9 <sup>(6)</sup> 25,5 <sup>(4)</sup>	24,8	24,4	+	23,0	7500	17
Amylalkohol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	1,9	16,05 <sup>(3)</sup> 15,4 <sup>(4)</sup>	14,3	10,8	+	5,51	18000	18
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	1,9	9,7 <sup>(2)</sup> (18)	10,3 <sup>(16)</sup>	7,07 <sup>(17)</sup>	+	6,29 <sup>(19)</sup>	8000	17 bis 19
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93	2,5	7,38 <sup>(3)</sup> 7,5 <sup>(4)</sup>				7,14	+	14
Aethyläther	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	1,9	4,25 <sup>(3)</sup>				4,42	+(?)	18
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	2,23	2,251 <sup>(3)</sup>				2,262	—	19

Wasser	$d\varepsilon = -0,45$	Proc. pro Grad
Aethylalkohol	$d\varepsilon = -0,4$	" " "
Amylalkohol	$d\varepsilon = -0,7$	" " "
Aether	$d\varepsilon = -0,3$	" " "
Benzol	$d\varepsilon = -0,09$	" " "
Anilin	$d\varepsilon = -0,5$	" " "

Den Temperaturcoefficienten für Wasser (den ich auch für kurze Wellen sehr gut bestätigt gefunden habe) entnehme ich der Arbeit von Heerwagen, die anderen Temperaturcoefficienten der Arbeit von Nernst. — Für Glycerin war eine Umrechnung nicht nöthig, da auch Thwing bei  $15^{\circ}$  beobachtet hat, für Essigsäure und Methylalkohol habe ich keine Reduction vorgenommen, da bisher keine Messungen über den Temperaturcoefficienten vorliegen. Die in Klammern dabei gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Beobachtungstemperatur bei diesen Flüssigkeiten. Die Indices der in der Columnne „ $N_{\text{klein}}$ “ angeführten Zahlen beziehen sich auf die Beobachter Heerwagen: 1, Franke: 2, Nernst: 3, Tereschin 4, die Thwing'schen Zahlen sind (mit Ausnahme der Zahl für Wasser, vgl. oben) in der Columnne „ $N = 25 \cdot 10^6$ “ enthalten. — Die dritte Columnne enthält das Moleculargewicht  $M$ , die vierte das Quadrat des optischen Brechungsexponenten für rothes Licht. In der Columnne „ $N = 150 \cdot 10^6$ “ bez. „ $N = 400 \cdot 10^6$ “ sind meine Beobachtungen angeführt, und zwar das Quadrat des Verhältnisses der Wellenlängen in Luft und Flüssigkeit. In den Columnen „Abs.“ (Absorption) ist entweder die Leitfähigkeit  $K$  einer sich gleich verhaltenden Kupfersulfatlösung, multiplicirt mit  $10^{10}$ , angegeben, oder, falls keine genaueren Bestimmungen vorliegen, durch ein — das Fehlen, durch + das Vorhandensein von Absorption gekennzeichnet.

Diese Zusammenstellung bestätigt die von mir gemachten Beobachtungen insofern, als für alle diejenigen Substanzen, für welche deutlich anomale Absorption und durch Vergleich des mit dem kleinen und dem grossen Erreger gefundenen Resultates deutlich anomale Dispersion nachgewiesen ist, das ist *Glycerin*, *Aethylalkohol*, *Amylalkohol*, *Essigsäure*, die Dielectricitätsconstante für kleinere Schwingungszahlen  $N$  zum Theil wesentlich grösser ist, als das Quadrat des Wellenlängenverhältnisses bei den von mir benutzten Schwingungen. Die

Substanzen sind in der Reihenfolge geordnet, wie sie der Differenz:

Dielectricitätsconstante  $\epsilon$  gegen  $n^2$  optisch entspricht. Im allgemeinen nimmt in derselben Reihenfolge die Stärke der anomalen Dispersion ab, indess macht sich ein bedeutender Einfluss des Moleculargewichtes geltend, wie man an der fehlenden Dispersion im Wasser und Methylalkohol, an der starken beim Glycerin und Amylalkohol erkennt. Auch beim Aethylalkohol ist die für kleines  $N$  erhaltene Dielectricitätsconstante deutlich grösser, als  $n^2$  für schnelle Schwingungen. Es ist zwar zu berücksichtigen, dass die Beobachtungen mit Präparaten angestellt sein können, die etwas verschieden sind von den von mir benutzten. So ist der von Nernst angewandte Aethylalkohol höher concentrirt (99,8 Proc.), als meiner (99,5 Proc.). Indess wächst die Dielectricitätsconstante durch Wassergehalt, die Differenz meines  $n^2$  beim Aethylalkohol gegen den Nernst'schen Werth<sup>1)</sup> wird also noch vergrössert, wenn die Nernst'sche Zahl auf einen 99,5 proc.-Alkohol reducirt würde. Die jüngst erschienene Arbeit von Cole (vgl. oben p. 4) ergiebt  $n^2 = 10$  für  $N = 6 \cdot 10^9$ , sodass die anomale Dispersion des Aethylalkohol ausser Zweifel steht. — Die Verschiedenheit des  $n^2$  und der Dielectricitätsconstante bei den übrigen anomalen Substanzen ist so gross, dass sie nicht entfernt durch Verunreinigungen erklärt werden kann.

Für Wasser, Methylalkohol, Benzol ist keine Dispersion nachgewiesen. Für letztere Substanz war sie auch nicht zu erwarten, weil  $n^2$  optisch nahezu mit der Dielectricitätsconstante übereinstimmt.

Für Aether ist bei den kürzesten Wellen möglicherweise etwas Absorption vorhanden. Anomale Dispersion ergiebt sich aber aus der Zusammenstellung nicht; ob eine sehr geringe normale Dispersion vorhanden ist, kann man mit Sicherheit nach den bisherigen Resultaten wohl noch kaum sagen. —

1) Der Werth von Tereschin ist etwas kleiner, als der Werth von Nernst. Indess sind letztere Zahlen wegen der Compensation der Leitfähigkeit wohl als die zuverlässigeren anzusehen, wie auch schon der Umstand zeigt, dass Tereschin für Wasser einen unwahrscheinlich hohen Werth (82,6) erhalten hat.

Beim Anilin scheint eine geringe anomale Dispersion vorhanden zu sein, wofür besonders die Andeutung anomaler Absorption für kleine Wellen spricht; auch die Verschiedenheit des  $n^2$  und  $\epsilon$  scheint grösser zu sein, als sie eventuellen Verunreinigungen zugeschoben werden könnte.

Von hohem Interesse ist die Untersuchung mit noch schnelleren electrischen Schwingungen, als die hier angewandten, um die Dispersioncurve weiter fortzusetzen und auch die wichtige Frage zu erörtern, ob innerhalb der experimentell erreichbaren schnellsten electrischen Schwingungen die Absorption der anomal sich verhaltenden Substanzen mit zunehmender Schwingungszahl wiederum abnimmt. Da Dank der erfolgreichen Arbeiten von Righi und Lebedew die Schwingungszahl sehr hoch getrieben werden kann, und (wie ich früher zeigte) schon mit Drahtwellen eine sehr hohe Schwingungszahl zu erreichen ist, so scheinen mir derartige Untersuchungen Erfolg zu versprechen.<sup>1)</sup>

Man erhält dann vollkommeneren Aufschluss über die Natur und Lage der Hauptabsorptionsgebiete der Substanzen, und durch die Ausführung dieser *electrischen Spectralanalyse* werden sich, da sie die *Grundschwingungen* der Körper, und zwar der (vielleicht gegenseitig beeinflussten) *Molecüle*, ergibt, vermuthlich directere Beziehungen zur chemischen Constitution der Körper ergeben, als sie bisher mit Hülfe der optischen Spectralanalyse ermittelt sind, die vielleicht nur auf hohe *Oberschwingungen*, oder auf die Grundschwingungen der *Atome* Schlüsse ziehen lässt.

Schon die bisherigen Resultate locken zu einer Deutung von chemisch-theoretischem Standpunkte aus. Dass es nahe liegt, das Fehlen der Dispersion im Wasser mit der Einfachheit des Molecülbaues und dadurch bedingter hoher Schwingungs-

1) Cole (l. c.) hat für Aethylalkohol schon 15 mal schnellere Schwingungen benutzt, als ich sie hier angewandt habe. Nach seiner Methode ist das Absorptionsvermögen nur sehr indirect und nicht genau zu berechnen; durch Vergleich des Reflexionsvermögens für Schwingungen, die parallel, bez. senkrecht zur Einfallsebene stattfinden. — Durch Nachbildung der in der Optik üblichen Methoden erhält man genauere Bestimmungen der Absorption durch Reflexion.

zahl der Grundschiwingung in Beziehung zu setzen, habe ich schon oben p. 2 angedeutet. Dass Benzol und Anilin trotz hohen Moleculargewichtes tiefer Grundschiwingungen, enthalten, kann mit der ringförmigen Constitution des Molecüls in Zusammenhang stehen. Denn ein Ring hat einerseits höhere Eigenschwiungen, als ein gestreckter Körper gleicher Länge, andererseits ist er auch weniger fähig, die Energie äusserer electricischer Wellen in Eigenschwiungen umzusetzen.

Indess entsteht dann die Frage, weshalb für andere Kohlenwasserstoffe und überhaupt sehr viele Körper die Dielectricitätsconstante, wie sie für kleinere Schwiungszahlen gefunden wird, nahezu mit dem Quadrat des optischen Brechungsexponenten zusammenfällt. Nach der Dispersionstheorie ist zwar für diese die Existenz langsamer Eigenschwiungen nicht unmöglich<sup>1)</sup>, aber allerdings sehr unwahrscheinlich.

Die Beantwortung solcher Fragen kann mit Erfolg erst durch Anwendung der electricischen Spectralanalyse auf viele Substanzen gewonnen werden. Dass diese schon mit verhältnissmässig langen Wellen und einfachen Hilfsmitteln überhaupt möglich ist, möchte ich als Hauptresultat des Mitgetheilten bezeichnen. — Das speciellere Resultat lautet:

1. *Glycerin, Aethylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure besitzen für schnelle electriche Schwiungen anomale Dispersion, d. h. Abnahme des electricchen Brechungsexponenten mit wachsender Schwiungszahl, und (mit Einschluss von Anilin) anomale Absorption, d. h. eine solche, welche viel grösser ist, als sie ihrer Leitfähigkeit für constante Ströme entsprechen würde.*

2. *Die Dielectricitätsconstante, welche diese Flüssigkeiten für langsame Wechselzahlen besitzen, ist grösser, als das Quadrat ihres electricchen Brechungsexponenten für sehr schnelle Wechselzahlen.*

3. *Für Wasser, Methylalkohol, Benzol gelten diese Anomalien innerhalb der benutzten Schwiungszahlen nicht, für Aether nur insofern, als er vielleicht etwas anomale Absorption besitzt.*

1) Die Dispersionstheorie zieht nur mit Nothwendigkeit den umgekehrten Schluss, dass, falls die Dielectricitätsconstante grösser als das Quadrat des optischen Brechungsexponenten (für rothes Licht) ist, langsamere Eigenschwiungen vorhanden sein müssen.

## 2. *Thermoelemente aus Amalgamen und Electrolyten; von Aug. Hagenbach.*

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> hatte ich Mittheilung gemacht über Thermoelemente von Metallen und Electrolyten und zwar über die Abhängigkeit der Thermokraft von concentrirten und mässig concentrirten Lösungen. Die meisten Messungen geschahen mit Elementen mit nicht umkehrbaren Electroden. Theoretisch von Bedeutung sind nun diejenigen Thermoketten, in welchen in der Lösung das Electrodenmetall als Kation vorhanden ist, da sich nach Nernst<sup>2)</sup> die Differenzen der Thermokräfte zweier solcher Elemente mit verschiedenen concentrirten Lösungen berechnen lassen.

Für Electroden zweiter Gattung sind von Hrn. Nernst auch Messungen angestellt worden, wie z. B. mit einem Element  $\text{Hg}|\text{HgCl}|\text{HCl}|\text{HgCl}|\text{Hg}$ , und seine experimentellen Resultate bestätigen zweifellos seine Theorie.

Ich beabsichtigte nun, die Theorie auch für Electroden erster Gattung experimentell zu prüfen, da die wenigen Messungen, die ich in der früheren Arbeit darüber publicirt hatte, ziemlich unsicher sind, und mit nicht genügend verdünnten Lösungen angestellt wurden.

Bevor ich jedoch zu den Resultaten übergehe, muss ich über die Versuchsanordnung einiges mittheilen.

### Der Apparat.

Das Thermoelement, welches in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, bestand aus zwei cylindrischen Gefässen *A* und *B* von einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 8 cm; dieselben waren durch einen M-förmigen Heber *H* verbunden, dessen Durchmesser 1 cm betrug. Der Heber war an den beiden Enden durch eine Membran verschlossen und besass oben zwei Ansatzröhren, die mit je einem Hahn versehen

1) A. Hagenbach, Wied. Ann. 53. p. 447. 1894.

2) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 171. 1889.

waren, und zum bequemeren Füllen des Hebers dienten. Jedes der Gefässe *A* und *B* befand sich in einem doppelten Wasserbade, von denen das Innere mit circulirendem Wasser von der Wasserleitung versehen werden konnte und zwar je nach Belieben dasjenige links oder rechts, oder auch beide zugleich. Das grössere Wasserbad enthielt ca. 2 l, das kleinere ca. 1 l.

Die Electroden in Form von flüssigem Amalgam befanden sich in *A* und *B* und die Zuleitung geschah durch ein mit demselben Amalgam gefülltes Glasröhrchen *R*, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, der die Verbindung

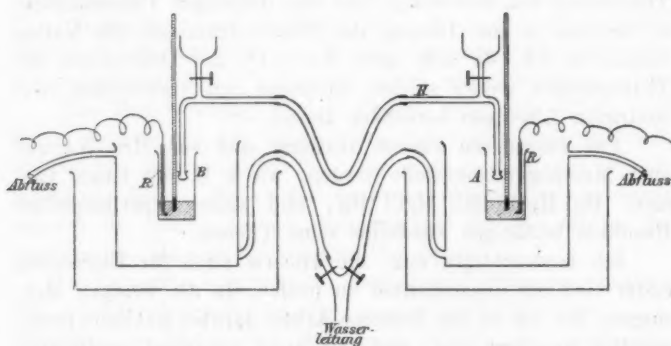


Fig. 1.

der Amalgamelectrode mit der Füllung des Röhrchens bewerkstelligte. Oben in das Glasröhrchen tauchte ein blanker Kupferdraht als Zuleitung. Ausserdem war auf jeder Seite ein in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C. getheiltes Quecksilberthermometer, von Dr. Geissler in Bonn construirt; die Thermometerkugel tauchte bis zur Hälfte in die Amalgamelectrode ein. Das Erwärmen geschah durch einen Bunsenbrenner, der durch einen Hahn regulirt wurde.

Der Vorzug dieses Apparates gegen den früher von mir angewandten besteht hauptsächlich in der symmetrischen Anordnung, wodurch erreicht wird, dass man einerseits beide Contactstellen auf derselben constanten Temperatur halten, und andererseits ohne jede Veränderung dieselbe Versuchsreihe



zweimal ausführen kann, indem man zuerst links constante Temperatur hält und rechts erwärmt und dann umgekehrt. Die passende Form des Hebers verhütete Wärmeströmungen von der einen nach der anderen Seite.

#### Die Experimente.

Die *Salzlösungen* wurden dadurch hergestellt, dass zuerst eine normale oder zehntelnormale Lösung durch Abwägen des Salzes angefertigt wurde, während die folgenden durch Verdünnen derselben auf das gewünschte Volumen zubereitet wurden. Da sich früher bei einigen Lösungen gezeigt hatte, dass es nicht gleichgültig ist, ob man eine ausgekochte oder nicht ausgekochte Lösung verwendet, so habe ich sämtliche Lösungen vor dem Gebrauch 1—2 Stunden im Sieden erhalten, und zwar am Rückflusskühler, um ein Eindampfen und damit eine Aenderung der Concentration zu vermeiden. Von den Ausgangslösungen wurde meistens noch das specifische Gewicht bestimmt als Controlle für die Richtigkeit der Concentration. Die Salze waren theils von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, theils von Dr. L. C. Marquart in Bonn als chemisch rein bezogen.

Die Versuche, die Thermokräfte bei verdünnten Lösungen mit festen Electroden zu untersuchen, waren negativ ausgefallen; dies veranlasste mich, statt der festen Metalle *flüssige Amalgamelectroden* zu benutzen, und zwar grösstentheils mit Erfolg. Der Vortheil der flüssigen Electroden von den festen besteht in folgenden Punkten:

Nach dem Zusammenstellen des Elementes wird dasselbe schon nach kurzer Zeit constant, während bei festen Electroden oft Stunden vergehen, bis man beginnen kann zu messen. Ferner sind die flüssigen Electroden gegen Erschütterungen sehr wenig empfindlich. Ich habe sogar während meiner Messungen gewöhnlich zwei Ablesungen gemacht, die eine, während das Element ruhig stand, und eine zweite unmittelbar nachdem ich umgerührt hatte. Auch jede Polarisation ist dadurch absolut zu eliminiren. Kleine Unterschiede brachte zwar das Umrühren schon hervor, jedoch betrugen dieselben selten über einige Zehntausendstel Volt, während bei festen Electroden das Umrühren leicht die hundertfache Störung erzeugt.

Vor Allem ist es auch viel leichter, zwei gleiche Electroden herzustellen. Wenn von demselben Amalgam genommen wurde, erreichte man ohne weiteres, dass die anfängliche electromotorische Kraft sehr nahe gleich Null war.

Leider aber lassen sich nur wenige Metalle als Amalgam-electroden anwenden. Für diese Untersuchung taugten vor allem nur Elemente, die unedler sind als Quecksilber. Ferner konnten von diesen nur diejenigen benutzt werden, welche in Wasser nicht oxydirt werden und in ihrer Zusammensetzung beständig bleiben; somit sind schon viele ausgeschlossen.<sup>1)</sup> Es kommen also nur noch Zn, Cd, Pb, Sn und Cu in Betracht. Mit Zink machte ich sehr ungünstige Erfahrungen, sodass ich die Messungen damit aufgeben musste, obschon Zink im Vergleich mit Cadmium sehr erwünscht gewesen wäre. Vielleicht ist der Grund der Inconstanz mit flüssigen Electroden aus Zinkamalgam in der geringen Wasserzersetzung zu suchen. Kupferamalgam erwies sich als unbeständig, indem sich ein festes Amalgam abschied und reines Quecksilber blieb. Bei Zinn scheiterten die Versuche an der Unlöslichkeit der Salze. Ich musste mich somit auf Cadmium und Blei beschränken. Die Concentration der Amalgame war ungefähr  $\frac{1}{3}$  Proc. Die Constanz der Elemente hängt übrigens wesentlich vom Metallgehalt ab.

Es ist nun noch nicht bewiesen, dass sich diese Amalgame ebenso verhalten in thermoelectrischer Beziehung wie die Metalle selbst; immerhin ist es aber anzunehmen nach dem sonstigen analogen Verhalten derselben. Hr. Lindeek<sup>2)</sup> spricht sich dahin aus, dass, wenn man dem Quecksilber eine geringe Menge eines electropositiven Metalles zufügt, sich das flüssige Amalgam verhalte wie das amalgamirte Metall.

Jedenfalls aber können solche Electroden als umkehrbare angesehen werden und müssten denselben Gesetzen wie die Electroden aus reinem Metall unterworfen sein.

Die *Beobachtungsmethode* war im ganzen dieselbe, wie in meiner früheren Arbeit (l. c.) mitgetheilt ist, hingegen waren schon infolge des anders construirten Apparates einige Abänderungen nöthig.

1) Schumann, Wied. Ann. 53. p. 101. 1891.

2) Lindeek, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

Zuerst werden beide Contactstellen durch circulirendes Leitungswasser auf die gleiche constante Temperatur gebracht und die Anfangspotentialdifferenz bestimmt. War dieselbe nicht hinreichend klein, so wurde das Element nochmals auseinander genommen, die Lösungen und Electroden nochmals vermischt und das Element wieder zusammengestellt; jedoch war das nur in seltenen Fällen nöthig. Hierauf wurde das eine Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit der Bunsenbrenner entfernt. Das innere Wasserbad und somit die eine Contactstelle erwärmte sich auch und bald hatte das Ganze eine Temperatur, die meistens einige Minuten constant blieb, während dessen man die Thermokraft bestimmen konnte. Durch Verschieben des Thermometers im Gefäss konnte man sich überzeugen, dass das Amalgam und der Electrolyt dieselbe Temperatur besaßen, was während schneller Erwärmung nicht der Fall war, da das Metall die Wärme rascher aufnimmt.

Nach der Versuchsreihe, die bis ca.  $80^{\circ}\text{C}$ . ausgedehnt wurde, wurde, nachdem der Apparat wieder auf constante Temperatur gebracht war, die Endpotentialdifferenz bestimmt. Selten wich sie von der Anfangspotentialdifferenz wesentlich ab. Das gleiche Experiment wurde mit der anderen Berührungsstelle wiederholt, wobei die eben erwähnte Electrode auf gleichmässiger Temperatur erhalten wurde. Infolge der symmetrischen Anordnung des Apparates brauchte nichts am Element geändert zu werden.

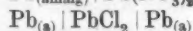
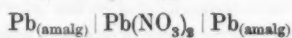
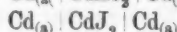
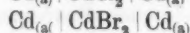
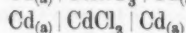
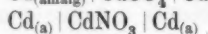
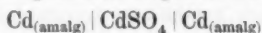
Die thermoelectrischen Kräfte wurden nach der Poggen-dorff'schen Compensationsmethode gemessen. Als Vergleichselement diente ein Leclanché von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, das sich übrigens als sehr constant erwies, wenn es in grossem Widerstand geschlossen gehalten wurde. Von Zeit zu Zeit wurde es mit einem in der Technischen Reichsanstalt geprüften Normal-Clarkelement verglichen. Die electromotorische Kraft des Clark beträgt  $1,434 + 0,0011 (15^{\circ} - t)$  Volt; diejenige des Leclanché im Durchschnitt 1,406 Volt.

Als Galvanometer stand mir ein Elliot'sches zur Verfügung mit einem Widerstand von 6735 Ohm. Die Ablesung änderte ich von der objectiven in die subjective um, indem ich den Hohlspiegel durch einen Planspiegel ersetzte und mit Fernrohr und Scala in etwa 2 m Abstand beobachtete.

So lange der äussere Widerstand, nämlich der des Thermo-  
elementes, noch mässig gross war im Vergleich zum Galvano-  
meterwiderstand, betrug die Empfindlichkeit ca. 20 mm für  
10<sup>-4</sup> Volt. Bei den Messungen mit sehr verdünnten Lösungen  
wurde, trotzdem ich einen etwa doppelt so weiten Verbindungs-  
heber nahm, die Empfindlichkeit auf den hundertsten Theil  
heruntergedrückt, indem der Galvanometerwiderstand gegen den  
äusseren Widerstand schon klein war.

#### Resultate.

Zur Untersuchung kamen folgende Thermoelemente:



Bei allen Salzen wurde mit der Verdünnung so weit gegangen,  
bis die willkürlichen Schwankungen der E. M. K. so gross waren,  
dass die Ungenauigkeit der Messungen zu gross war, als  
dass man daraus Schlüsse hätte ziehen können. Diese Grenze  
der Verdünnung lag bei den verschiedenen Salzen an ver-  
schiedener Stelle, obschon immer dasselbe Amalgam verwendet  
wurde. Auch braucht wohl nicht betont zu werden, dass  
immer mit derselben Sorgfalt die Lösungen angesetzt wurden,  
und dass immer dasselbe destillierte Wasser zur Verwendung  
kam, sodass kaum angenommen werden kann, dass nur die  
Verunreinigungen im destillierten Wasser diese Grenze be-  
dingten. Zu meinem Zweck waren die Messungen von da an  
unbrauchbar, wo Umrühren im Element grössere bleibende  
Veränderungen hervorrief.

Meine Beobachtungen erstrecken sich von ca. 6°—80° C.  
Die untere Grenze variierte bloss durch die Schwankungen der  
Wasserleitungstemperatur mit der Jahreszeit.

Die Zunahme der Thermokraft ist bei diesen Ketten an-  
nähernd der Temperaturdifferenz proportional; deshalb sei es  
mir der Einfachheit halber gestattet, die Thermokraft zur

zugehörigen *Temperaturdifferenz* anzugeben. Bei dem einen Bleisalze liegen die Verhältnisse etwas anders; jedoch schwankt die constante Temperatur bei der Untersuchung mit den Bleisalzen um nur wenige Zehntel Grad, sodass man aus den angegebenen Temperaturdifferenzen und der constanten Temperatur ohne weiteres die wirkliche Temperatur der erwärmten Electrode ersehen kann.

Um die ganze Art des Versuches klarzulegen, möchte ich eine Versuchsreihe vollständig wiedergeben.

Thermoelement. Cadmiumamalgame |  $\text{CdSO}_4$  | Cd-Amalgame.

Concentration des Amalgams 0,3087 Proc.

Concentration des  $\text{CdSO}_4 = 8$ , d. h. das Moleculargewicht in Grammen ausgedrückt war in 8 l gelöst.

Const. Temp. $t_2$	$t_1$	$t_1 - t_2$	Compensations- widerstand $w$
5,7	5,7	0	0
5,6	20,5	14,9	94
5,7	31,7	26,0	170
5,7	41,0	35,3	235
5,7	50,9	45,2	306
5,6	59,6	54,0	373
5,5	70,6	65,1	460
5,5	77,6	72,1	522
5,5	80,0	75,5	540
5,8	5,9	0,1	1,5

Hierauf wurde die Electrode rechts auf constanter Temperatur gehalten und links erwärmt. Um nun aus den Widerständen die electromotorischen Kräfte zu finden, müsste man folgendermaassen verfahren. Nach der angewandten Compensationsmethode ist die electromotorische Kraft

$$e = \frac{w}{W + w} e_1$$

$W = 10\,000$ .  $w$  ist der angegebene Compensationswiderstand.  $e_1$  ist die electromotorische Kraft des compensirenden Elementes (Leclanché = 1,406 Volt).

Die Angaben von  $w$  sind also ungefähr  $10^{-4}$  Leclanché's oder  $1,406 \cdot 10^{-4}$  Volt.

Es kommt aber noch ein Correctionsglied hinzu in Folge der Thermokraft zwischen Kupfer und Amalgam. Rechts und links befindet sich nämlich die Verbindungsstelle des Zu-

leitungsdrahtes mit dem Amalgam nicht auf derselben Temperatur. Es wird dadurch ebenfalls eine Thermokraft erzeugt, welche in demselben Sinne wirkt, wie die zu messende, also davon abzuziehen ist. Ich habe dieselben experimentell bestimmt. Die Werthe sind in Tab. I wiedergegeben. Die Bestimmung wurde so ausgeführt: An Stelle des Hebers mit der Salzlösung kam ein dünner Heber, der mit dem Electrodenamalgam gefüllt war und in die Electroden eintauchte; dann wurden die Thermokräfte genau ebenso gemessen, wie bei den anderen Elementen.

Tabelle I.

$$t_2 = 6,1^\circ \text{ C.}$$

$t_1 - t_2$	Electr. Kraft in Leclanché	E. M. K. in Volt
10	0,5	0,70
20	0,9	1,27
30	1,3	1,83
40	1,7	2,38
50	2,1	2,95
60	2,6	3,66
70	3,1	4,36

Es hat wohl keinen Zweck sämtliche Beobachtungsreihen vollständig wiederzugeben. Ich möchte aus jeder bloß vier Daten in ungefähr denselben Intervallen mittheilen und zwar absichtlich die Originalzahlen ohne Interpolation und Correcturen. Die absoluten Werthe der Thermokräfte sind ja nicht von besonderem Interesse, sondern nur die Aenderung derselben mit der Concentration und letztere ist aus den Originalzahlen ebenso leicht ersichtlich. Ferner berechnete ich der Uebersicht halber aus sämtlichen Versuchsreihen durch Interpolation die Thermokräfte für  $t_1 - t_2 = 70^\circ \text{ C.}$ , damit die Resultate ohne Weiteres miteinander verglichen werden können; dabei machte ich die Annahme, dass zwischen zwei Beobachtungen die Thermokraft sich proportional der Temperatur ändert. Diese Tab. IX gibt also die Thermokraft für eine Temperaturdifferenz von  $70^\circ \text{ C.}$  als Function der molecularen Concentration. Fig. 2 ist die graphische Darstellung derselben.

In Tab. II bis VI folgen nun die Messungen mit den Cadmiumsalzen. Bei  $\text{CdSO}_4$  wurde die Verdünnung jedesmal verdoppelt, wie sie bei den übrigen Salzen immer verzehnfacht wurde. Unter  $t_1 - t_2$  ist die Temperaturdifferenz in Celsiusgraden verstanden und  $w$  bedeutet den Compensationswiderstand oder, wie oben gezeigt, die Thermokraft in  $10^{-4}$  Leclanchés.

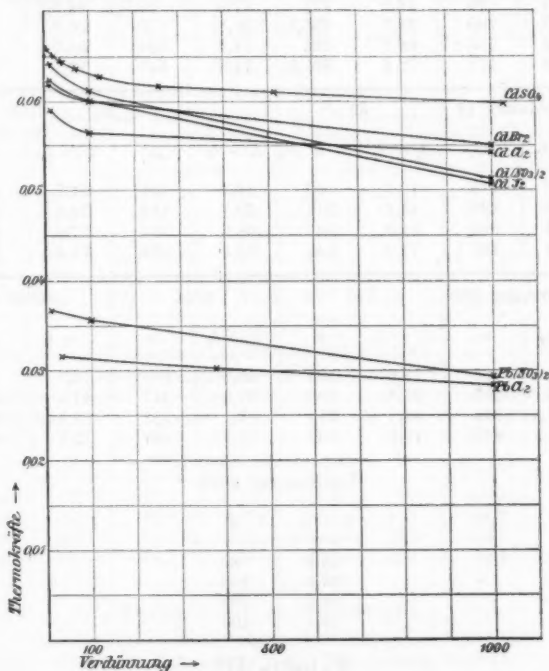


Fig. 2.

Bevor ich die Tabellen bespreche, möchte ich gleich noch die Zahlen für die Bleisalze wiedergeben. Hier kann ich mich, wenigstens bei  $\text{PbCl}_2$ , nicht mit vier Daten aus jeder Versuchsreihe begnügen, da der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ein complicirter ist; ich werde deshalb für mehrere Temperaturdifferenzen die zugehörigen Thermokräfte publiciren.

Tabelle II.

Thermoelement  $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdSO}_4)\text{Co}_{(a)}$ 

Cadmiumamalgam 0,8087 proc.

Constante Temperatur im Durchschnitt  $5,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 1		2.		4.		8.	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
14,7	95	19,5	127	12,9	82,7	14,9	94
24,3	160	29,4	155,5	26,1	170	26,0	170
45,4	310	46,8	322	54,8	380	54,0	373
66,9	475	72,2	525,2	74,8	541	72,1	522

Verdünnung 16		32		64		128	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
18,9	118	10,1	60	16,7	101	21,7	130
31,2	198	43,6	218	30,7	192	32,3	201
46,4	315	51,9	347	58,6	394	57,9	382
66,9	462	77,0	542	73,3	509	73,4	505

Verdünnung 256		512		1024		2048	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
11,3	65	18,6	105	18,5	103	16,7	95
41,4	255	31,5	188	37,3	217	47,1	280
54,1	346	44,7	275	57,1	352	59,1	367
67,4	447	75,8	500	75,9	491	75,8	490

Verdünnung 4096	
$t_1 - t_2$	$w$
18,6	85
39,8	203
54,1	305
73,1	405

Tabelle III.

Thermoelement  $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdCl}_2)\text{Cd}_{(a)}$ .Constante Temperatur  $t_2$  im Durchschnitt  $6,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 1		10		100		1000	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
19,0	180,5	17,7	95,9	17,3	81	13,2	61
34,8	205,5	35,9	204	29,4	152	26,5	130
57,5	356	52,2	312	52,7	305	47,4	252
75,2	477	74,7	471	73,6	448	73,4	425



Tabelle IV.

Thermoelement  $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdBr}_2)\text{Cd}_{(a)}$ .Constante Temperatur  $t_2$  im Durchschnitt  $10,0^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
12,5	75	19,1	101	11,1	45	17,1	92	13,7	70
39,5	247	42,5	248	23,6	103	31,2	165	37,8	240
53,0	345	56,1	344	57,3	319	43,7	235	51,1	320
69,3	458	70,8	444	70,3	415	69,5	395	68,0	440

Tabelle V.

Thermoelement  $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdJ}_2)\text{Cd}_{(a)}$ .Constante Temperatur  $t_2$  im Durchschnitt  $7,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
11,3	70	11,3	63	12,0	48	15,6	75	4,6	35
26,3	165	44,6	265	37,5	176	36,2	190	22,9	110
54,1	350	53,1	325	53,9	275	50,6	270	41,2	230
71,9	486	72,0	460	72,6	397	73,0	385	72,0	400

Tabelle VI.

Thermoelement  $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdNO}_3)_2\text{Cd}_{(a)}$ .Constante Temperatur im Durchschnitt  $11,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 10		100		1000		10 000	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
12,6	76	22,1	118	17,5	77	23,4	130
41,7	268	33,2	191,5	29,0	138	34,6	200
62,6	425	51,5	313	54,8	286	49,8	290
69,6	477	68,7	440	72,3	402	68,5	405

Tabelle VII.

Thermoelement  $\text{Pb}_{(a)}(\text{PbCl}_2)\text{Pb}_{(a)}$ .

Bleiamalgam 0,130 proc.

Constante Temperatur  $t_2$  im Durchschnitt  $11,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 37		370		3700	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
9,8	30	14,3	20	22,7	60
18,3	55	15,9	14	25,0	27
29,1	91	37,1	74	34,5	20
42,5	130	54,5	137	42,1	25
52,6	165	62,9	169	49,0	45
60,7	195	69,1	194	61,3	115
68,7	227			70,8	165

Tabelle VIII.

Thermoelement  $\text{Pb}_{(a)}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)\text{Pb}_{(a)}$ .Constante Temperatur  $t_2$  im Durchschnitt  $11,5^\circ \text{C}$ .

Verdünnung 10		100		1000	
$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$	$t_1 - t_2$	$w$
14,1	45	14,4	54	11,6	20
33,9	118	38,3	136	35,8	75
45,6	156	43,4	156	45,2	108
57,7	220	53,7	197	53,6	143
68,6	265	68,4	260	67,6	204

Die folgende Tab. IX enthält, wie früher schon bemerkt, die Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz von  $70^\circ \text{C}$ . Dieselben sind aus den einzelnen Versuchsreihen durch Interpolation zweier möglichst nahe dabei liegenden Werthe gefunden. Sie sind in Volt umgerechnet und dabei wurde die Correctur in Folge der Thermokräfte zwischen den Metallen nach Tab. I angebracht. In der letzten Reihe steht das Mittel aus den beiden nebenstehenden Werthen. Da wo nur eine Versuchsreihe gemacht wurde, ist der gefundene Werth in der letzten Columnne der Uebersicht halber wiederholt worden. Die fernere Einrichtung der Tabelle ergibt sich von selbst.

Tabelle IX.

Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz  $t_1 - t_2 = 70^\circ \text{C}$ .

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
$\text{CdSO}_4$	1	0,06685	0,06645	0,06670
	2	0,06754	0,06723	0,06732
	4	0,06647	0,06701	0,06675
	8	0,06696	0,06576	0,06636
	16	0,06507	0,06577	0,06542
	32	0,06467	0,06429	0,06448
	64	0,06386	0,06397	0,06392
	128	0,06311	0,06275	0,06293
	256	0,06216	0,06128	0,06172
	512	0,06102	0,06098	0,06100
	1024	0,05971	0,05962	0,05967
	2048	0,05755	0,05925	0,05840
	4096	0,05851	0,05817	0,05584

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
CdCl <sub>2</sub>	1	0,05889	0,05932	0,05911
	10	0,05889	0,05812	0,05851
	100	0,05645	0,05574	0,05610
	1000	0,05392	0,05414	0,05403
CdBr	10	0,06169	0,06179	0,06174
	100	0,05861	0,06113	0,05987
	1000	0,05494	0,05558	0,05509
	10000	0,05125	0,05338	0,05232
	100000	0,06052	0,05726	0,05889
CdJ <sub>2</sub>	10	0,06230		0,06230
	100	0,06069		0,06069
	1000	0,05068		0,05068
	10000	0,04973	0,05257	0,05115
	100000	0,05221		0,05221
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	0,06396		0,06396
	100	0,06116		0,06116
	1000	0,05192		0,05192
	10000	0,05526		0,05526
PbCl <sub>2</sub>	37	0,03147		0,03147
	370	0,03098		0,03098
	3700	0,02080	0,02184	0,02232
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	0,03691		0,03691
	100	0,03604		0,03604
	1000	0,02886		0,02886

Aus den Tabellen lässt sich ersehen, dass die Concentration des Electrolyten von Einfluss ist, wenn auch nicht sehr bedeutend, so doch von messbarer Grösse. Die Thermokräfte sind für die verschiedenen Cadmiumsalze verschieden, doch sind die Unterschiede gering. Bei den Bleisalzen sind die Thermokräfte ungefähr halb so gross.

Nach der Theorie sollen zwei Thermoketten, bei denen blos die Concentration des Electrolyten eine verschiedene ist, eine berechenbare Differenz aufweisen, wobei aber die Thermokraft der Kette mit verdünnter Lösung die grössere ist. Ich erwartete selbstverständlich bei diesen Ketten bei grossen Verdünnungen auch eine *Zunahme* der Thermokraft mit *abnehmender* Concentration und beabsichtigte die Theorie quantitativ zu bestätigen, da bis jetzt darüber keine Messungen vorlagen ausser denjenigen von Hrn. Nernst, welche mit Electroden zweiter Gattung ausgeführt worden waren.

Die Gleichung für die Differenz zweier solcher gegen-  
einander geschalteter Ketten lautet <sup>1)</sup>

$$E_2 - E_1 = 0,860 \cdot (T_2 - T_1) \lg \text{nat} \frac{\mu_1}{\mu_2} 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Hierin bedeuten  $E_1$  und  $E_2$  die Thermokräfte der beiden Elemente.  $T_2$  und  $T_1$  die Temperaturen der Contactstellen und  $\mu_1/\mu_2$  das Verhältniss der Concentrationen der Electrolyte. Diese Formel ist nun allerdings nur anzuwenden auf sehr verdünnte Electrolyte, d. h. auf Lösungen, in welchen die Dissociation eine vollkommene ist. Die Dissociationsgrade der Lösungen lassen sich aus den Leitfähigkeiten berechnen. Hr. Nernst hatte zur Bestätigung seiner Theorie Elemente mit umkehrbaren Electroden zweiter Gattung angewandt, weil er dadurch Electrolyte nehmen konnte, welche bei mässiger Verdünnung schon eine bedeutende Dissociation aufweisen. Der Salzgehalt seiner Lösungen betrug zwischen 0,25 und 0,01 normal, und hiermit gelang es ihm die obengenannten Differenzen  $E_2 - E_1$  zu bestimmen und die Theorie sogar quantitativ zu bestätigen. Ich machte einige seiner Versuche nach und fand thatsächlich bestätigt, dass bei diesen Ketten die Thermokraft mit der Verdünnung zunimmt. Quantitative Versuche habe ich darüber keine angestellt. Berechne ich aus den Leitfähigkeiten die Dissociationsgrade meiner Lösungen, so stellt sich heraus, dass die Salze bei einer Verdünnung von etwa 0,001 normal ebenso in Ionen zerfallen sind, wie die Salze mit einwerthigen Ionen von etwa 0,1 normal. *Trotzdem zeigen die Thermoelemente bis zu Verdünnungen von etwa 10 000 l (oder 0,0001 normal) eine stetige Abnahme der thermoelectromotorischen Kräfte mit zunehmender Verdünnung, wie aus den Tabellen (vgl. besonders Tab. IX und Fig. 2) unzweideutig hervorgeht.*

Ich bin nun weit entfernt, mich der Theorie gegenüber ablehnend verhalten zu wollen, und ich suchte deshalb nach Gründen, weshalb sich die zweiwerthigen Ionen bei derselben Dissociation anders verhalten, wie die einwerthigen. Leider ist es mir nicht gelungen einen plausiblen Grund dafür ausfindig zu machen. Ich dachte zuerst an die Verunreinigungen im

1) Nernst, l. c.

destillirten Wasser. Auch Leitfähigkeitsbestimmungen von sehr verdünnten Salzlösungen und des destillirten Wassers, die in einem Gefäss, wie es von Ostwald<sup>1)</sup> beschrieben ist, anstellte, ergab sich, dass das destillirte Wasser ungefähr so viel leitende Substanzen enthielt, wie eine 0,00001 Normallösung, sodass die bei den sehr verdünnten Lösungen auftretenden Schwankungen der electromotorischen Kräfte vielleicht theilweise darin ihren Grund haben. Dass diese Verunreinigungen aber nicht die Ursache der *Abnahme* der Thermokräfte sind, schliesse ich daraus, dass bei den Controllversuchen mit einwerthigen Ionen sich keine Abnormität zu erkennen gab. Immerhin kann man hier noch einwenden, dass bei sehr geringem Salzgehalt die Verunreinigung im Verhältniss zur Anzahl der leitenden Salzionen eine grössere ist, wie bei den concentrirteren Lösungen; doch kann ich mir kaum vorstellen, dass hierin der Grund zu suchen ist. Wollte man dies untersuchen oder überhaupt die Thermokräfte noch weiter verfolgen, so müsste man sich jedenfalls destillirtes Wasser von grösserer Reinheit darstellen, sei es durch Ausfrieren, sei es durch Destillation in Platingefässen. Nicht undenkbar ist es auch, dass das Quecksilber des Amalgams eine Rolle spielt. Dies experimentell zu entscheiden dürfte nicht ganz leicht sein, da man mit reinen Metallelektroden wohl kaum bis zu diesen Verdünnungen gute Messungen wird anstellen können. Vielleicht würde man schon durch Versuche mit verschiedenen concentrirten Amalgam Aufschluss darüber erhalten können.

Werfen wir noch einen Blick auf Tab. IX, so sehen wir, dass bei  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$  und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  bei den verdünntesten Lösungen die Thermokraft etwas ansteigt. Aus diesen Zahlen jedoch zu schliessen, dass von da an diese Thermoelemente sich der Theorie anzuschliessen beginnen, scheint mir viel zu gewagt, da diese Zahlen mit ziemlichen Fehlern behaftet sein können, denn die willkürlichen Schwankungen sind schon zu gross. Jedoch ist es auffallend, dass bei allen drei Salzen dies Ansteigen eintritt.

Die Maxima, welche H. Ebeling<sup>2)</sup> bei den etwa 5 proc. Lösungen fand, und welche ich in meiner letzten Arbeit als

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie (2) 1. p. 361.

2) Ebeling, Wied. Ann. 30. p. 530. 1887.

fraglich hinstellte, scheinen wenigstens bei  $\text{CdSO}_4$  zu bestehen; bei den anderen Salzen bin ich schon von zu grosser Verdünnung ausgegangen um sie bestätigen zu können.

Bevor ich zum Schlusse komme, möchte ich noch die eine Thatsache erwähnen, dass bei  $\text{PbCl}_2$  die Thermokraft nicht der Temperatur proportional wächst, sondern zwischen etwa 30 und 50° C. kaum eine Zunahme aufweist. Die andern untersuchten Elemente ergeben annähernd Proportionalität zwischen Temperatur und Thermokraft.

Die *Resultate* lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen.

#### Die Thermoelemente

Cadmium	}	amalgam		Cd	}	Salz		Cd	}	amalgam
Blei				Pb				Pb		

zeigen mit zunehmender Verdünnung von 0,1 normal bis zu etwa 0,0001 normal eine beständige Abnahme der Thermokraft, während der Theorie nach das Gegentheil zu erwarten wäre. Der Grund dafür ist unbekannt. Die Messungen mit Lösungen einwerthiger Ionen haben bei ungefähr demselben Dissociationsgrade die Theorie selbst quantitativ bestätigt.

Die Abnahme der Thermokraft bei den verschiedenen Salzen ist eine verschiedene (s. Fig. 2).

Bei Bleichlorid nimmt die Thermokraft nicht der Temperatur proportional zu, sondern in complicirter Weise, während bei den anderen Salzen annähernd Proportionalität stattfindet.

Die Elemente mit flüssigen Amalgamelectroden sind denjenigen mit festen Electroden an Constanz weit überlegen.

Bonn, Physik. Institut, März 1896.

### 3. Ueber die Polarisation bei Wechselstrom; von Max Wien.

Geht ein Wechselstrom durch eine Flüssigkeitszelle, so entsteht infolge der Polarisation der Electroden eine neue periodische electromotorische Kraft  $e$ . Ueber diese electromotorische Kraft macht man nach dem Vorgang von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> die Annahme, dass sie proportional der Electricitätsmenge sei, welche seit dem Stromwechsel des primären Stromes durch die Zelle hindurchgegangen ist. Indem man nun  $C$  die „Capacität“ der Electroden nennt, wird  $e = (1/C) \int J dt$ , worin  $J$  die Stromintensität bedeutet. Ist  $w$  der Widerstand,  $E_0 \cos nt$  die sinusförmige äussere electromotorische Kraft,  $\alpha$  die Stromamplitude, so ist:

$$E_0 \cos nt = \alpha \left\{ w \cos nt + \frac{1}{nC} \sin nt \right\}.$$

Hiernach könnte man die Flüssigkeitszelle in ihrer Wirkung auf den Sinusstrom ersetzen durch einen metallischen Widerstand  $w$  gleich dem, wie er der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und den Dimensionen der Zelle entspricht, und durch einen dahintergeschalteten Condensator von der Capacität  $C$ .

Im Folgenden soll experimentell nachgewiesen werden, dass dies nicht genau zutrifft: eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegenüber einem Wechselstrom allerdings wie ein Widerstand mit dahintergeschalteter Capacität. *Jedoch ist dieser Widerstand stets grösser, als er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit ergibt.* Es tritt also bei Wechselstrom zu dem wahren Widerstand ( $w$ ) noch ein Widerstand  $\Delta w$  hinzu. Natürlich ist dies nicht etwa eine Abweichung von dem Ohm'schen Gesetz, auch nicht ein „Uebergangswiderstand“ im gewöhnlichen Sinne, sondern nur eine Begleiterscheinung der Polarisation.  $\Delta w$  nimmt näherungs-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 148. 1873.

weise proportional der Electrodenfläche und der Schwingungszahl des Wechselstromes ab. Unter Umständen kann  $\Delta w$  ziemlich bedeutende Werthe erreichen. So habe ich z. B. für Nickelelectroden in 2 proc. Kochsalzlösung bei einem Wechselstrom von 64 Schwingungen in der Secunde 34,9 Ohm für 1 qcm jeder Electrode beobachtet.

Gleichzeitig mit dieser Widerstandsvermehrung wurden die *Initialcapacitäten* der Electroden bestimmt, und zwar wurden die Messungen mit Nickel, Silber, Platin und Quecksilber-electroden in concentrirter Kochsalzlösung gemacht; einige auch in verdünnter Kochsalzlösung und in Schwefelsäure.

In dem zweiten Theil der Arbeit wird dann der Einfluss der Widerstandsvermehrung auf die *Kohlrausch'sche Methode* der Bestimmung der Leitungsfähigkeit der Electrolyten untersucht werden, und schliesslich die Fehler besprochen werden, welche durch die Polarisirung bei der Bestimmung der *Dielectricitätsconstante leitender Dielectrica* mittels Wechselstrom entstehen.

#### Methode und Versuchsanordnung.

Die Methode ist dieselbe, welche schon in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen angewandt wurde. Nach F. Kohlrausch kann man die condensatorartige Wirkung der Polarisirung compensiren durch Hinzufügung einer Selbstinduction  $p$  in demselben Zweige. Dann ist:

$$E_0 \cos nt = \alpha \left\{ w \cos nt - \left( np - \frac{1}{nC} \right) \sin nt \right\}.$$

Macht man mit Hülfe einer geeigneten variablen Selbstinduction  $p = 1/n^2 C$ , so sollte nur der wahre Widerstand  $w$  des Zweiges übrig bleiben. Bei der Messung zeigt sich jedoch, dass der gemessene „wirksame“ Widerstand ( $w'$ ) grösser ist, als der wahre.<sup>2)</sup>

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 611. 1891.

2) In den Versuchen von F. Kohlrausch mit Sinusinductor und Dynamometer (Pogg. Jubelbd. p. 290. 1874) lässt sich auch die Wirkung dieser Widerstandsvermehrung nachweisen. Leider sind die absoluten Werthe des Widerstandes, der Selbstinduction und der Capacität nicht angegeben, sodass ein genauer Vergleich von Theorie und Versuch nicht



Die Messung geschah mit Wheatstone'scher Brücke, Wechselstrom und optischem Telephon im Brückenzeige.

Im Zweige 1 (vgl. Fig. 1) befand sich die Flüssigkeitszelle und die variable Selbstinduction, im Zweige 2 ein Rheostat. Die Zweige 3 und 4 bestanden aus einem einfachen Messdraht. In dem Brückenzeige befand sich ein optisches Telephon; es wurden drei Instrumente benutzt, welche auf die Schwingungszahlen 64, 128 und 256 in der Secunde eingestimmt waren. Der Wechselstrom wurde durch ein Inductorium mit gleichem, kleinen primären und secundären Widerstand (ca.  $0,2 \Omega$ ) geliefert. Die primäre Leitung desselben wurde durch einen Saitenunterbrecher in der Periode, auf die das betreffende optische Telephon reagierte, geöffnet und geschlossen.<sup>1)</sup>

Durch Variiren der Selbstinduction und durch Verschieben des Schleifcontactes wurde dann durch Näherung der Ausschlag Null im optischen Telephon erzielt. Dann war

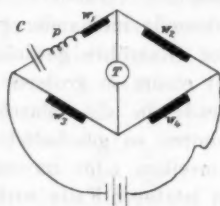


Fig. 1.

$$w'_1 = \frac{w_2 w_3}{w_4}, \quad C = \frac{1}{n^2 p}.$$

Der Zweig 1 enthielt ausser der Flüssigkeitszelle noch den Widerstand der variablen Selbstinduction und der Zuleitungen. Dieser wurde jedesmal unmittelbar nach der Einstellung mit Wechselstrom für sich gemessen. Dazu wurde die Flüssigkeitszelle ausgeschaltet, ein constanter Strom durch das System

mehr möglich ist; jedoch lässt sich aus dem Verlauf der Versuchsreihen zeigen, dass die Ausschläge für die Schwingungszahlen des Wechselstromes, wo Capacität und Selbstinduction sich aufheben ( $n p = 1/n C$ ), relativ zu klein sind. — Auch der mehrfach beobachtete sogenannte Uebergangswiderstand dürfte in manchen Fällen mit dieser Erscheinung identisch sein. Vgl. z. B. Troje (Inaug.-Diss. Königsberg 1889); Lohnstein (Wied. Ann. 47. p. 299. 1892); E. Streintz (Wien. Ber.) 104. Juli 1895. Ich komme hierauf noch zurück.

1) Der so entstehende Wechselstrom ist kein einfacher Sinusstrom, sondern enthält Ströme höherer Perioden. Es wurde jedoch durch Wiederholung einer Versuchsreihe mit dem Sinusinductor als Stromquelle nachgewiesen, dass die Ströme höherer Perioden ohne merklichen Einfluss auf die ganze Erscheinung sind.

geschickt, und statt des optischen Telephons ein Galvanometer in den Brückenweig gebracht.

Zum Variiren der Selbstinduction wurde nicht, wie früher, eine Rolle mit verschiebbarem Kern aus dünnen Eisendrähnen benutzt, sondern es wurde Eisen dabei ganz vermieden, weil leicht Complicationen durch die Wirkung der Hysteresis hätten entstehen können.

Meist wurde der kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene Apparat zum Variiren der Selbstinduction angewandt. Für sehr schwache Polarisation, also grössere Capacitäten, wurde die Selbstinduction verändert, indem zwei hintereinander geschaltete Solenoide ineinander geschoben wurden. Das äussere war auf eine Glasröhre gewickelt, das innere auf einen Holzcyylinder mit einem so grossen Durchmesser, dass das innere Solenoid gerade in die Glasröhre hineinpasste. Die beiden Rollen konnten so geschaltet werden, dass der Strom entweder in demselben oder im entgegengesetzten Sinne in beiden floss. Im letzteren Falle wirkte die Doppelrolle annähernd wie eine bifilare Rolle: das Selbstpotential war also sehr klein und durch Herausziehen der inneren Rolle wurde es grösser. War die Stromrichtung in beiden Rollen dieselbe, so wurde das Selbstpotential beim Hineinstecken grösser. Mithin konnte in dieser Weise das Selbstpotential in ziemlich weiten Grenzen continuirlich variirt werden. Die innere Rolle war mit einer Scala versehen und das Ganze war durch Vergleich mit Rollen von bekannter Selbstinduction geaicht. Mittels zweier solcher Doppelrollen konnte das Selbstpotential zwischen den Grenzen  $2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$  cm variirt werden. Der oben genannte Apparat gestattete eine Variation von  $4 \cdot 10^5 - 1,25 \cdot 10^8$ , sodass der Bereich im ganzen ein sehr grosser war.

Eine Schwierigkeit bei den Versuchen bestand darin, den wahren Widerstand der Flüssigkeitszelle zu bestimmen. Es gibt meines Wissens keine Methode, um mit starker Polarisation behaftete Flüssigkeitswiderstände sicher zu messen. Bei schwächerer Polarisation gab die Kohlrausch'sche Methode mit Anwendung des Hörtelephons noch einigermaassen sichere Resultate: ich komme hierauf weiter unten (p. 66) zu

1) M. Wien, Wied. Ann. 57. p. 249. 1896.

sprechen. Bei stärkerer Polarisation wird jedoch bald das Minimum nicht mehr erkennbar. Deshalb wurden hier, wenn möglich, die Flüssigkeitszellen so eingerichtet, dass der Widerstand aus den Dimensionen und der Leitungsfähigkeit berechnet werden konnte. Die Zellen hatten zu diesem Zweck folgende Form. Die Electroden  $e_1, e_2$  (Fig. 2) wurden auf Glasstücke  $g_1, g_2$  aufgekittet, und die freie Seite in einer weiter unten beschriebenen Art polirt. Zwischen den beiden Glascheiben  $g_1, g_2$  wurde ein dickeres Glasstück  $G$  gebracht, und das Ganze mit der Klemme  $k$  festgeklemt. Der Abstand bei den verschiedenen untersuchten Electroden betrug 2–7 mm. Die Zuleitungen waren auf der Rückseite der Electroden angelöthet und isolirt durch die Flüssigkeit geführt.

Aus der Electrodenfläche, dem Abstand der Electroden und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit wurde dann der Widerstand berechnet. Dieser „wahre“ Widerstand  $w$  war in den meisten Fällen wesentlich kleiner, als der aus der Messung sich ergebende wirksame Widerstand ( $w' = w + \Delta w$ ), sodass ein Fehler in der Berechnung von  $w$  nur einen sehr kleinen Fehler bei der zu bestimmenden Widerstandsvermehrung ( $\Delta w = w' - w$ ) verursachen konnte. Wo weder eine Einstellung mit dem Hörtelefon noch eine Berechnung möglich war, konnten natürlich nur die Differenzen von  $w'$  für verschiedene Schwingungszahlen gemessen werden. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe ausführlich mitgetheilt.

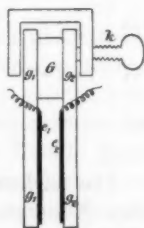


Fig. 2.

Platin in concentrirter Kochsalzlösung, Electrodenfläche  $9,7 \text{ cm}^2$ , Electrodenabstand  $0,7 \text{ cm}$ . Hieraus berechneter Flüssigkeitswiderstand  $0,36 \Omega$ , Widerstand der kurzen Zuleitungsdrähte zu den Electroden  $0,08 \Omega$ , also zusammen  $0,44 \Omega$ .

Die folgende Tabelle enthält der Reihe nach: in Columne 1 die Schwingungszahl des Wechselstromes in der Sekunde ( $N = n/2\pi$ ); 2 die eingeschalteten Rollen des Apparates zum Variiren der Selbstinduction ( $A$ ); 3 den an dem Apparat abgelesenen Winkel der Kreisteilung ( $\alpha$ ); 4 den Vergleichswiderstand im Zweige 2 ( $w_2$ ) in Siemens angegeben; zur Controlle wurden immer zwei Einstellungen

mit zwei verschiedenen Widerständen gemacht; 5 die Ablesung auf dem Messdraht für Wechselstrom ( $b_a$ ); 6 die Ablesung auf dem Messdraht für constanten Strom nach Ausschaltung der Flüssigkeitszelle ( $b_c$ ). Darauf: 7 das aus der Aichungstabelle des Apparates entnommene Selbstpotential ( $p$ ); 8 den Widerstand des Zweiges 1 für Wechselstrom ( $w'_1$ ); 9 den Widerstand des Zweiges 1 ohne Flüssigkeitszelle für constanten Strom ( $w_c$ ). Letztere beiden sind aus  $w_2$ ,  $b_a$  und  $b_c$  berechnet und in Ohm angegeben.

$N$	$A$	$n$	$w_2$	$b_a$	$b_c$	$p$	$w'_1$	$w_c$
256	2	19 <sup>0</sup>	5	41,2	34,8	$1,72 \cdot 10^6$	3,29	2,50
		22	3	53,5	46,8	$1,78 \cdot 10^6$	3,25	2,48
128	1+2	170	5	48,7	42,0	$6,83 \cdot 10^6$	4,46	3,39
		167	3	61,3	54,6	$6,76 \cdot 10^6$	4,46	3,40
64	1+2+3	80	15	38,8	34,2	$2,52 \cdot 10^7$	8,94	7,35
		82	9	51,4	46,5	$2,54 \cdot 10^7$	8,95	7,33
256	2	19	3	54,0	47,4	$1,72 \cdot 10^6$	3,33	2,54
		23	5	41,5	35,1	$1,80 \cdot 10^6$	3,31	2,54

Die nächste Tabelle gibt schliesslich die hieraus berechneten Resultate. Columnen 1 die Schwingungszahl  $N$ ; 2 das Selbstpotential  $p$ ; 3 die Widerstandsvermehrung  $\Delta w = w'_1 - w_c - 0,44 \Omega$ ; 4 die Capacität  $C = 1/n^2 p = 1/(2\pi N)^2 p$  in Mikrofarad; 5 die Widerstandsvermehrung für das Quadratcentimeter jeder Electrode; 6 die Capacität für das Quadratcentimeter jeder Electrode; 7 das Product  $n \cdot C \cdot \Delta w$ , eine Grösse, deren Bedeutung später besprochen werden wird. Bei der Berechnung der Widerstandsvermehrung und der Capacität pro Quadratcentimeter ist angenommen, dass jede Electrode die doppelte Capacität der gemessenen besitzt, und jede zur ganzen Vermehrung des Widerstandes die Hälfte beiträgt.

$N$	$p$	$\Delta w$	$C$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$n C \cdot \Delta w$
256	$1,75 \cdot 10^6$	0,34	221	1,65	45,7	0,121
128	$6,79 \cdot 10^6$	0,63	227	3,06	46,9	0,115
64	$2,53 \cdot 10^7$	1,17	241	5,68	49,8	0,113
256	$1,76 \cdot 10^6$	0,34	220	1,65	45,4	0,120

## Versuchsergebnisse.

Vorversuche zeigten, dass — abgesehen von dem Metall der Electroden und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit — die ganze Erscheinung sehr wesentlich von der mehr oder weniger zufälligen Oberflächenbeschaffenheit der Electroden abhängt, wie dies ja schon mehrfach in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand <sup>1)</sup> hervorgehoben ist. Ferner hängt die Polarisation auch davon ab, wie lange die Electroden sich in der Flüssigkeit befinden, und zwar nimmt die Capacität meist allmählich — erst schneller, dann immer langsamer — ab, und gleichzeitig nimmt die Widerstandsvermehrung zu. Jedoch kommt es auch vor, dass beide Aenderungen in entgegengesetzter Richtung stattfinden.

Es scheinen bei der Polarisation ähnliche, uncontrolirbare Einflüsse zu bestehen, wie bei der Reflexion des Lichtes an Metalloberflächen. Beide Vorgänge können sich ja auch nur an ganz ausserordentlich dünnen Oberflächenschichten abspielen. Bei der grossen Empfindlichkeit der Metalle gegen chemische Einflüsse und bei der Fähigkeit derselben, Gase zum Theil in grosser Menge an der Oberfläche zu condensiren, ist daher eine Constanz der Polarisation nur unter ganz besonders günstigen Umständen zu erwarten.

Nach diesen Betrachtungen sollen und können die folgenden Zahlen für die Capacität und Widerstandsvermehrung ihrem absoluten Werthe nach nur die Grössenordnung angeben. Anders steht es jedoch mit ihrem relativen Werth. Wenn ein bestimmtes Electrodenpaar längere Zeit in derselben Flüssigkeit gestanden hat, so bleiben die Werthe sehr constant und es lässt sich sehr wohl die Aenderung von  $C$  und  $\Delta w$  mit der Stromdichte und der Schwingungszahl untersuchen.

Versuche von Oberbeck <sup>2)</sup> und anderen haben gezeigt, dass mit der Stromdichte eine Zunahme der Polarisationscapacität eintritt und, dass dieselbe sich erst allmählich mit abnehmender

1) C. F. Varley, Proc. Roy. Soc. of London 1871; B. Blondlot, Journ. d. Phys. (1) 10. p. 279. 1881; A. Oberbeck, Wied. Ann. 19. p. 625. 1883 u. 21. p. 129. 1884; E. Bouty, Ann. chim. et phys. (6) 3. p. 145. 1894; W. Lietzau, Wied. Ann. 55. p. 338. 1895.

2) l. c.

Stromdichte einem constanten Werth der „Initialcapacität“ nähert.

Ausserdem findet mit zunehmender Stromdichte trotz der wachsenden Capacität eine Zunahme von  $\Delta w$  statt, was auf einen electrischen Energieverlust (durch vermehrte freiwillige Depolarisation) hindeutet, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Von dem Verlauf der ganzen Erscheinung mag folgende Versuchsreihe ein Bild geben. Sie bezieht sich auf Nickel-electroden von  $26,5 \text{ cm}^2$  Fläche in concentrirter Kochsalzlösung und eine Schwingungszahl von 256 in der Secunde.

Die Stromstärke wurde durch Einschaltung von Widerstand in den primären Kreis des den Wechselstrom liefernden Inductoriums geändert und mittels eines Dynamometers gemessen. Die daraus berechnete Stromdichte (St. D.) ist in Milliampère pro  $\text{cm}^2$  angegeben, die beobachtete Widerstandsvermehrung  $\Delta w$  in Ohm, die Capacität in Mikrofarad pro Quadratcentimeter.

St. D.	$\Delta w$	$C / \text{cm}^2$
0,5	0,303	20,7
0,9	0,302	20,6
1,6	0,304	20,8
2,4	0,320	21,0
3,2	0,350	21,2
3,7	0,362	21,4
4,5	0,380	22,0
6,7	0,380	23,6
11,2	0,396	28,9

In Fig. 3 ist die Capacität als Function der Stromdichte graphisch dargestellt.  $C / \text{cm}^2$  als Ordinate, die Stromdichte als Abscisse. Es ergibt sich aus Tabelle und Curve, dass die Electroden Capacität bei schwacher Stromdichte merklich constant bleibt, dass sich also die Flüssigkeitszelle in dieser Hinsicht innerhalb der gegebenen Grenze wirklich wie ein Condensator verhält. Diese Grenze liegt bei unserem Beispiel etwa bei 1,5 Milliamp. pro  $\text{cm}^2$ . Die maximale electromotorische Kraft der Polarisation, innerhalb welcher die Capacität constant ist, ergibt sich hier zu

$$\frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{1600 \cdot 20 \cdot 10^{-15}} = \text{ca. } 0,05 \text{ Volt,}$$

was der Größenordnung nach mit den Versuchen von Varley<sup>1)</sup> übereinstimmt.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Stromstärke so schwach genommen, dass eine Verdoppelung derselben keine merkliche Aenderung der Einstellung bewirkte. Die gemessenen Capacitäten waren also wirklich „Initialcapacitäten“.

Dieser schwache Wechselstrom übte keine merkliche Wirkung auf die Oberflächenbeschaffenheit der Electroden aus.

Vor allem ist die oben besprochene zeitliche Aenderung der Capacität und der Widerstandsvermehrung gänzlich unabhängig davon, ob der Wechselstrom durch die Zelle hindurchgeht oder nicht.

Es ist wohl von vornherein klar, dass caeteris paribus die Capacität proportional der Electrodenfläche, die Widerstandsvermehrung derselben umgekehrt proportional sein muss, sodass man aus den Versuchen

immer direct auf die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro Flächeneinheit schliessen kann. Folgende Versuchsreihe mag noch zum Beweis dafür dienen.

Sie bezieht sich wieder auf Nickelelectroden in concentrirter Kochsalzlösung. Zwei 1 cm breite, auf Glasstücke gekittete Nickelstreifen wurden im Abstand von 0,35 cm. 2, 4 und 6 cm tief in die Kochsalzlösung getaucht. Der wahre Widerstand war demnach ca. 0,9, 0,45 und 0,3 Ohm. Die

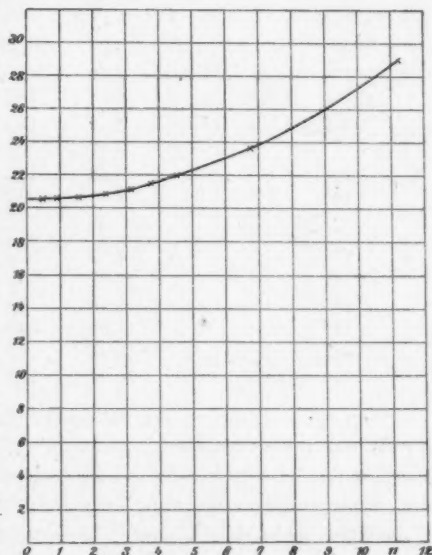


Fig. 3.

1) l. c.



erste der beiden Tabellen giebt die Versuchsergebnisse beim Eintauchen, die zweite beim Herausziehen der Electroden, nachdem sie 24 Stunden in der Flüssigkeit gewesen waren. Die 1. Columne giebt in cm an, wie weit die Electroden in die Flüssigkeit eingetaucht waren ( $l$ ), die 2. die Schwingungszahl  $N$ , die 3. das Selbstpotential  $p$ , die 4. die beobachtete Widerstandsvermehrung  $\Delta w$ , die 5. die Capacität pro  $\text{cm}^2$ , die 6. die Widerstandsvermehrung pro  $\text{cm}^2$ , die 7.  $n C \Delta w$ .

I.						
$l$	$N$	$p$	$\Delta w$	$C/\text{cm}^2$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C \Delta w$
2	256	$2,6 \cdot 10^7 \text{ cm}$	5,70	15,0	5,70	0,136
	128	$9,6 \cdot 10^7$	10,63	16,3	10,63	0,138
4	256	$1,3 \cdot 10^7$	2,52	15,2	5,02	0,123
	128	$4,69 \cdot 10^7$	5,00	16,6	10,00	0,133
6	256	$8,4 \cdot 10^6$	1,62	15,5	4,86	0,121
	128	$3,3 \cdot 10^7$	3,41	15,8	10,23	0,130
II.						
6	256	$7,3 \cdot 10^6 \text{ cm}$	1,52	17,8	4,56	0,130
	128	$2,87 \cdot 10^7$	2,93	18,2	8,89	0,130
4	256	$1,10 \cdot 10^7$	2,46	17,8	4,92	0,140
	128	$3,85 \cdot 10^7$	5,02	20,3	10,04	0,162
2	256	$2,2 \cdot 10^7$	5,28	17,8	5,28	0,151
	128	$8,35 \cdot 10^7$	10,22	18,7	10,22	0,152

Aus den Tabellen ergibt sich, dass die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro  $\text{cm}^2$  nicht merklich von der Electrodenfläche abhängig sind, sodass die Annahme, dass die Widerstandsvermehrung etwa durch Inhomogenität der Oberfläche bedingt sei, ausgeschlossen sein dürfte. Ferner ist  $\Delta w$  ungefähr proportional der Schwingungsdauer ( $1/N$ ), sodass das Produkt  $n C \Delta w$  annähernd unabhängig von der Schwingungszahl und Electrodenfläche erscheint. Ueber diese Verhältnisse werden die folgenden Versuchsreihen nähere Auskunft geben.

#### Nickel, Silber, Platin.

Um einigermaassen vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die folgenden Versuche mit Electroden gemacht, die alle in derselben Weise polirt waren: sie wurden zuerst mit immer feineren Schmirgelpapier abgerieben und dann mit Alkohol und Englisch Roth polirt.



Die Versuche beziehen sich zunächst sämmtlich auf concentrirte Kochsalzlösung, hergestellt aus „chemisch reinem“ Kochsalz und destillirtem Wasser.

Die Electroden blieben vor dem Versuch etwa 48 Stunden in der Flüssigkeit unter mehrfachen Umrühren der letzteren. Um die Constanz zu beweisen, wurde jedesmal am Schluss die Versuchsreihe mit der Schwingungszahl 256 nochmals wiederholt. Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben, wie oben.

## Nickel in concentrirter Kochsalzlösung.

Electrodenfläche 26,5 cm<sup>2</sup>. Wahrer Widerstand 0,051  $\Omega$ .

N	p	$\Delta w$	C/cm <sup>2</sup>	$\Delta w$ /cm <sup>2</sup>	n C. $\Delta w$
256	1,51 . 10 <sup>6</sup>	0,306	19,0	4,09	0,125
128	6,02 . 10 <sup>6</sup>	0,655	20,0	8,71	0,139
64	2,26 . 10 <sup>7</sup>	1,31	20,6	17,5	0,144
256	1,52 . 10 <sup>6</sup>	0,318	18,9	4,23	0,128

## Silber in concentrirter Kochsalzlösung.

Electrodenfläche 26,0 cm<sup>2</sup>. Wahrer Widerstand 0,042  $\Omega$ .

N	p	$\Delta w$	C/cm <sup>2</sup>	$\Delta w$ /cm <sup>2</sup>	n C. $\Delta w$
256	6,20 . 10 <sup>5</sup>	0,258	46,4	3,35	0,248
128	2,35 . 10 <sup>6</sup>	0,538	49,7	6,99	0,278
64	8,3 . 10 <sup>6</sup>	1,01	56,1	13,1	0,293
256	6,23 . 10 <sup>5</sup>	0,260	46,2	3,38	0,250

## Platin in concentrirter Kochsalzlösung.

Electrodenfläche 9,7 cm<sup>2</sup>. Wahrer Widerstand 0,36  $\Omega$ .

N	p	$\Delta w$	C/cm <sup>2</sup>	$\Delta w$ /cm <sup>2</sup>	n C. $\Delta w$
256	1,75 . 10 <sup>6</sup>	0,34	45,7	1,65	0,121
128	6,79 . 10 <sup>6</sup>	0,63	46,9	3,06	0,115
64	2,53 . 10 <sup>7</sup>	1,17	49,8	5,68	0,113
256	1,76 . 10 <sup>6</sup>	0,34	45,4	1,65	0,120

Sämmtliche, zahlreiche Versuche, die ich mit Electroden aus Nickel, Silber und Platin unter denselben oder anderen Bedingungen angestellt habe, und die zum Theil im Folgenden mitgetheilt sind, haben qualitativ durchaus dieselben Resultate gegeben, sodass ich gleich hier die wichtigsten Schlüsse aus den Versuchen folgen lassen kann. Zunächst ist überall eine *Differenz zwischen dem wahren und dem gemessenen Widerstand vorhanden* ( $\Delta w$ ). Dieselbe ist bei diesen Metallen innerhalb der Fehlergrenzen *proportional der Schwingungsdauer*. Sie ist absolut am grössten bei Nickel, am kleinsten bei Platin, Silber steht zwischen den beiden.

Die Werthe für die *Polarisationscapacität* stimmen ungefähr mit denen anderer Beobachter überein. Die Capacität ist in geringem Grade von der Schwingungsdauer abhängig und zwar steigt sie mit derselben. Diese Zunahme ist am grössten bei Silber, am kleinsten bei Platin. Widerstandszunahme und Capacität stehen im Zusammenhange miteinander, und zwar ist im allgemeinen  $\Delta w$  um so grösser, je kleiner  $C$  ist. Man kann das besonders bei der zeitlichen Aenderung der Polarisation gleich nach Hineinbringen der Electroden in die Flüssigkeit beobachten:  $\Delta w$  und  $C$  ändern sich dann immer im entgegengesetzten Sinne.

Das Product  $n \cdot C \cdot \Delta w$  ist, da  $C$  proportional der Electrodenfläche und nur wenig von  $n$  abhängig,  $\Delta w$  umgekehrt proportional der Electrodenfläche und  $n$  ist, angenähert eine *Constante* für dasselbe Metall (gleiche Oberflächenbeschaffenheit vorausgesetzt!) und dieselbe Flüssigkeit.

$n C \cdot \Delta w$  ist am grössten bei Silber, am kleinsten bei Platin. Hier ist also dieselbe Reihenfolge, wie oben bei der Abhängigkeit der Capacität von der Schwingungsdauer. Zwischen beiden besteht auch eine enge Beziehung, die in der Folge klarer hervortreten wird.

Offenbar nähert sich  $\Delta w$  mit wachsender Schwingungszahl dem Werthe Null, ebenso dürfte auch  $C$  mit wachsender Schwingungszahl einem constanten niedrigeren Werthe zustreben.

Um zu zeigen, in welchen Grenzen die Zahlen, welche sich nach neuer Politur der Electroden, aber sonst gleicher Behandlungsweise ergeben, liegen, seien hier noch zwei weitere Versuchsreihen mitgetheilt.

Nickel in concentrirter Kochsalzlösung.

Electrodenfläche 26,5 cm<sup>2</sup>. Wahrer Widerstand 0,08  $\Omega$ ;

$N$	$p$	$\Delta w$	$C/\text{cm}^2$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C \cdot \Delta w$
256	$1,72 \cdot 10^5$	0,47	17,2	6,2	0,172
128	$6,25 \cdot 10^4$	0,92	18,9	12,2	0,185
64	$2,39 \cdot 10^4$	1,73	19,8	23,0	0,182
286	$1,74 \cdot 10^5$	0,48	17,0	6,4	0,173

Silber in concentrirter Kochsalzlösung.

Electrodenfläche 26,0 cm<sup>2</sup>. Wahrer Widerstand 0,060  $\Omega$ .

$N$	$p$	$\Delta w$	$C/\text{cm}^2$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C \cdot \Delta w$
256	$5,07 \cdot 10^5$	0,229	56,7	2,97	0,273
128	$1,98 \cdot 10^6$	0,465	61,1	6,05	0,296
64	$6,90 \cdot 10^4$	0,94	67,7	12,3	0,333
256	$5,14 \cdot 10^5$	0,232	55,7	3,01	0,270

Auf Platin komme ich sogleich zurück. Der folgende Versuch ist mit Nickelelectroden in ca. 2proc. Kochsalzlösung angestellt. In der folgenden Tabelle ist unter I die letzte Versuchsreihe in concentrirter Kochsalzlösung nochmals gegeben. Nach diesem Versuche wurden die Electroden unmittelbar aus der concentrirten Lösung in die verdünnte gebracht, und nachdem sie 24 Stunden darin geblieben waren, wurde Versuchsreihe II erhalten. Dann wurden die Electroden in die concentrirte Lösung zurückgebracht, und nachdem sie wieder 24 Stunden darin gewesen waren, ergab sich die Reihe III.

I.					
$N$	$p$	$\Delta w$	$C/\text{cm}^2$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C \Delta w$
256	$1,72 \cdot 10^6$	0,47	17,2	6,2	0,172
128	$6,25 \cdot 10^6$	0,92	18,9	12,2	0,185
64	$2,39 \cdot 10^7$	1,73	19,8	23,0	0,182
256	$1,74 \cdot 10^6$	0,48	17,0	6,4	0,173

II.					
256	$2,36 \cdot 10^6$	0,68	12,5	9,02	0,180
128	$8,60 \cdot 10^6$	1,35	13,7	17,9	0,196
64	$3,09 \cdot 10^7$	2,63	15,2	34,9	0,212
256	$2,42 \cdot 10^6$	0,66	12,2	8,96	0,175

III.					
256	$1,72 \cdot 10^6$	0,54	17,2	7,2	0,197
128	$6,18 \cdot 10^6$	1,03	19,1	13,7	0,208
64	$2,35 \cdot 10^7$	1,82	20,2	24,1	0,195
256	$1,70 \cdot 10^6$	0,51	17,4	6,8	0,189

Hiernach ist ein kleiner Einfluss der *Concentration* insofern zu bemerken, als die Capacität in der verdünnten Lösung (II) etwas kleiner <sup>1)</sup>, die Widerstandsvermehrung etwas grösser ist. Diese Differenzen traten jedoch nicht sogleich nach Umsetzen der Electroden aus einer Lösung in die andere in voller Grösse auf; sondern nach einem kleineren Sprung, der sogleich erfolgte, sank bez. stieg die Capacität noch weiter, bis schliesslich nach mehreren Stunden die obigen constanten Werthe erreicht wurden. Wir haben hier also eine allmähliche Anpassung der Electroden an den umgebenden Electrolyten.

*Platin* zeigte noch grössere Differenzen bei den einzelnen Versuchsreihen als Nickel und Silber. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Arbeit von Bouty, der diese Frage gerade bei Platin ausführlich behandelt.

1) In Uebereinstimmung mit Bouty, l. c.

Constantere Werthe erhielt ich jedoch bei Anwendung von Platinelectroden, die vor jedem Versuch gut *ausgeglüht* waren. Dadurch kann immer dieselbe Oberflächenbeschaffenheit wiedererhalten werden. Da hierbei ein jedesmaliges Aufkitten des Platinbleches auf Glasplatten unthunlich erschien, wurden beide Seiten des Platinblechs benutzt. Demzufolge wurden zwei kleinere Platinbleche (2.2,6 cm<sup>2</sup> Fläche) in einem grösseren Gefäss in einer Entfernung von ca. 10 cm angebracht. Die Stromlinien verbreiteten sich bei dieser Anordnung merklich gleichmässig über die ganze Fläche der Electroden, da Drehen und kleinere Bewegungen derselben weder auf den Werth der Polarisation noch auf den des Widerstandes einen merklichen Einfluss ausübten.

Es war natürlich nicht möglich, den wahren Widerstand bei dieser Anordnung zu berechnen bez. zu messen. Deshalb sind in den folgenden Tabellen direct die bei den Schwingungszahlen 256 und 128 erhaltenen Werthe des wirksamen Widerstandes der Flüssigkeitszellen ( $w'$ ) angegeben. Bei der Berechnung von  $\Delta w/\text{cm}^2$  hieraus ist angenommen, dass  $\Delta w$  für 128 doppelt so gross ist, wie für 256 Schwingungen in der Secunde, wozu die früheren Versuchsreihen wohl berechneten. Die Versuche beziehen sich zunächst wieder auf concentrirte Kochsalzlösung. Die Polarisation stieg nach Einsenken sofort stark an, um erst nach etwa 12—24 Stunden constant zu werden. Versuch A) wurde angestellt, nach 24stündigem Verweilen der Electrode in der Lösung; B) unmittelbar nach Einsenken der Electrode; da während des Versuches die Aenderung stark merklich war, wurde die Versuchsreihe bei  $N = 256$  von zweien bei  $N = 128$  eingeschlossen; C) giebt die Werthe an, welche dieselbe Zelle nach 24stündigem Stehen ergab.

Platin in concentrirter Kochsalzlösung.

	$N$	$p$	$w'$	$C/\text{cm}^2$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$nC\Delta w$
A)	128	$2,52 \cdot 10^7$	4,11	23,9	5,0	0,096
	256	$6,4 \cdot 10^6$	3,10	23,5	2,5	0,094
B)	128	$1,38 \cdot 10^7$	3,64	{ 40,2	4,0	0,127
	256	$4,00 \cdot 10^6$	2,94		2,0	0,120
	128	$1,63 \cdot 10^7$	3,86			
C)	128	$2,28 \cdot 10^7$	4,04	26,4	4,6	0,098
	256	$5,90 \cdot 10^6$	3,11	25,5	2,3	0,094

Die Differenzen von A) und C) halten sich unter 10 Proc.: in dieser Weise gleich behandelte Platinelectroden haben somit auch annähernd die gleiche Oberflächenbeschaffenheit. Aus B) folgt, dass auch sofort nach dem Hereinbringen der Electroden gleichfalls eine Widerstandsvermehrung auftritt; dieselbe also nicht etwa erst durch längeres Verweilen der Electroden in der Flüssigkeit bedingt ist. Die grosse Differenz zwischen den hier erhaltenen Werthen für die Capacität und denen bei der obigen Versuchsreihe für Platin (p. 47) beweist, wie sehr der ganze Vorgang von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist.

Für andere Flüssigkeiten ist die Erscheinung qualitativ ganz dieselbe. Bei den folgenden drei Versuchen befanden sich die — jedesmal frisch ausgeglühten — Platinelectroden in *verdünnter Schwefelsäure*. Auch hier zeigte sich eine starke Zunahme der Polarisation mit der Zeit. Deshalb wurden die Versuche jedesmal erst nach 24stündigem Stehen der Zelle gemacht. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist in Schwefelsäure die Capacität der Platinelectroden grösser, die Widerstandsvermehrung kleiner, wie in concentrirter Kochsalzlösung.

Platin in verdünnter Schwefelsäure.

N	p	w'	C/cm <sup>2</sup>	$\Delta w$ /cm <sup>2</sup>	n C $\Delta w$
128	$1,54 \cdot 10^7$	1,45	39,0	1,9	0,060
256	$3,95 \cdot 10^6$	1,06	39,1	0,95	0,058
128	$1,54 \cdot 10^7$	1,36	39,0	1,68	0,052
256	$3,89 \cdot 10^6$	1,02	39,5	0,84	0,053
128	$1,58 \cdot 10^7$	1,44	38,0	1,82	0,056
256	$4,20 \cdot 10^6$	1,06	35,8	0,91	0,052

Auf diese Weise kann man offenbar zu constanten Werthen gelangen; und man könnte so die Polarisationscapacität und die Widerstandsvermehrung für ausgeglühte Platinelectroden in einer Reihe von Flüssigkeiten bei verschiedenen Concentrationen bestimmen. Der Werth einer solchen Untersuchung würde jedoch durch den uncontrolierbaren Einfluss, den die verschiedenen Flüssigkeiten auf die Platinoberfläche ausüben, sehr in Frage gestellt werden.

#### Quecksilber.

Das einzige Metall, bei dem man mit einiger Wahrscheinlichkeit eine reine Oberfläche voraussetzen könnte, ist Quecksilber. Gerade hier erhielt ich anfangs sehr inconstante Resultate.

Als Electroden benutzte ich mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, wie sie in Fig. 4 abgebildet sind. Durch Zugießen von Quecksilber durch die engere Röhre konnte die Oberfläche immer wieder erneuert werden. Es wurden zwei derartige Electrodenpaare angewandt, eines mit 1,74 cm, das andere mit 4,50 cm Durchmesser der Glasröhre. Um die Electrodenfläche zu berechnen, wurde die Annahme gemacht, dass die benetzte Oberfläche der Kuppe bei den kleinen Electroden  $\frac{3}{2}$ mal, bei den grösseren  $\frac{6}{5}$  des Querschnittes der Glasröhre betrug. Da diese Annahme natürlich willkürlich ist, so kann die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro  $\text{cm}^2$  auch nur der Grössenordnung nach aus den Versuchen folgen.

Die Versuche ergaben eine starke Abnahme der Capacität mit der Zeit, gleichzeitig waren jedoch auch die End- und Anfangswerthe bei verschiedenen Versuchen durchaus inconstant.



Fig. 4.

Nach längerem ruhigen Stehen der Electroden in der Lösung zeigte es sich, dass sowohl ein Umrühren der Flüssigkeit, als auch ein Umrühren des Quecksilbers eine Einwirkung auf die Erscheinung hatte, und zwar nahm die Capacität beim Umrühren der Flüssigkeit ab, beim Umrühren des Quecksilbers zu. Folgende Versuchsreihe mag ein Bild des Verlaufes geben. Es sind darin nur die Werthe der compensirenden Selbstinduction angegeben, die also der Capacität umgekehrt proportional ist. Die Versuche beziehen sich auf die kleineren Electroden und eine Schwingungszahl von 128 in der Secunde. Die Capacität liegt etwa zwischen 60 bis 300  $\text{Mf. pro cm}^2$ .

Es wurde beobachtet: Unmittelbar nach Hereinbringen der Electrode  $p = 3,35 \cdot 10^6$ ; nach 1 Stunde  $4,46 \cdot 10^6$ ; nach 12 Stunden  $1,10 \cdot 10^7$ . Nach Umrühren der Lösung  $1,42 \cdot 10^7$ . Nach Umrühren des Quecksilbers mit einem Glasstab  $9,4 \cdot 10^6$ , nach Bildung einer neuen Electrodenoberfläche durch Zugießen von Quecksilber  $7,0 \cdot 10^6$ . Nachdem die Electroden mit frischem Quecksilber gefüllt waren  $2,8 \cdot 10^6$ . Darauf stieg der Werth wieder schnell an. Diesen typischen Verlauf habe ich immer wieder erhalten, es treten nur quantitative Differenzen auf.

Aus den Versuchen folgt, dass das Quecksilber die Flüssigkeit in seiner Umgebung verändert, offenbar indem Quecksilberionen hineintreten. Gleichzeitig verändert sich auch die Oberfläche des Quecksilbers. Ersteres vermindert, letzteres verstärkt die Polarisation. Daraus, dass auch nach Zugießen von Quecksilber durch die engere Glasröhre und Bildung einer frischen Oberfläche der Werth der Capacität noch immer niedrig bleibt, folgt, dass die Verunreinigung durch Diffusion auch in das Innere des Quecksilbers gedrungen ist. Erst ganz frisches Quecksilber stellt den Anfangszustand wieder her.

Um die Lösung mit Quecksilberionen zu sättigen, wurde Calomel hinzugesetzt. Es entstehen dadurch Quecksilberelectroden, die denen analog sind, welche H. v. Helmholtz<sup>1)</sup> in seinen Calomelementen verwandt hat. Indem das „unlösliche“ Calomel dabei als „Depolarisator“ wirkt, sind dieselben für sehr schwache Ströme unpolarisierbar.

Nernst<sup>2)</sup> bezeichnet derartige Electroden als „umkehrbare Electroden zweiter Gattung“ im Gegensatz zu denen erster Gattung, bei welchen sich die Electroden in Lösungen ihrer eigenen Salze befinden.

Das Calomel konnte hier nicht wie bei v. Helmholtz in Form eines feinen Pulvers direct auf der Electrodenoberfläche abgelagert werden, weil dieselbe dadurch in uncontrolirbarer Weise verkleinert worden wäre. Offenbar wirkt das Calomel nur dadurch, dass es sich spurenweise löst. Es genügte daher, die mit Calomel versetzte Lösung unter öfterem Schütteln längere Zeit (8—14 Tage) stehen zu lassen, wobei sich die Lösung mit Calomel sättigte. Vor der Verwendung wurde sie dann filtrirt.

Hierbei ergaben sich mit zunehmender Sättigung immer sicherere Werthe für Capacität und Widerstandsvermehrung,

1) H. v. Helmholtz, *Wiss. Abh.* 2. p. 980. 1883.

2) Nernst, *Ztschr. f. phys. Chem.* 9. p. 2. 1889. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung, in welcher die Versuche mit Quecksilberelectroden mit der Nernst'schen Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen stehen, bestätigte sich bei den Electroden aus festen Metallen nicht. Z. B. erhielt ich bei Silberelectroden durch Zusatz von Chlorsilber keine höheren und constanten Werthe der Polarisationscapacität. Der Grund ist wohl in der Oberflächenbeschaffenheit der festen Electroden zu suchen.



bis ich schliesslich Zahlen erhielt, die nur noch innerhalb der Beobachtungsfehler voneinander abwichen.

Die Electroden änderten sich jetzt nicht mehr merklich mit der Zeit: die Einstellung war unmittelbar nach Hereinbringen der Electrode dieselbe, wie nach mehrstündigem Stehen.

Bei Erneuerung von Lösung und Quecksilber erhielt ich immer genau wieder dieselben Resultate. Es war nicht einmal nöthig, besondere Rücksicht auf chemische Reinheit von Quecksilber und Flüssigkeit zu nehmen.

Es sind dies die einzigen wirklich constanten Werthe, die ich für die Polarisation bei Wechselstrom erhalten habe.

Die Polarisation war so gering, dass es möglich war, einigermaassen sichere Einstellungen mit dem Hörtelephon zu machen und so den wahren Widerstand festzustellen.

Die folgenden Tabellen geben zwei Versuchsreihen mit den beiden Electrodenpaaren. Die Versuche sind der Reihe nach angeführt. Die erste Horizontalreihe gibt die angewandte Schwingungszahl (H. T. = Hörtelephon), die zweite den gemessenen Widerstand der Flüssigkeitszelle, die dritte das compensirende Selbstpotential.

#### I. Kleinere Electroden (3,56 cm<sup>2</sup> Fläche).

N	H. T.	256	535 <sup>1)</sup>	H. T.	256	128	H. T.	256	64
w'	2,79	3,04	2,92	2,81	3,06	3,21	2,82	3,09	3,46
p	—	1,99 · 10 <sup>5</sup>	6,89 · 10 <sup>4</sup>	—	2,02 · 10 <sup>5</sup>	5,5 · 10 <sup>5</sup>	—	2,02 · 10 <sup>5</sup>	1,55 · 10 <sup>6</sup>

#### II. Grössere Electroden (19,1 cm<sup>2</sup> Fläche).

N	H. T.	256	128	H. T.	256	64
w'	1,215	1,268	1,311	1,216	1,270	1,354 Ohm
p	—	3,94 · 10 <sup>4</sup>	1,059 · 10 <sup>5</sup>	—	3,96 · 10 <sup>4</sup>	2,853 · 10 <sup>5</sup> cm.

Hieraus berechnen sich folgende Resultate:

#### I.

N	$\Delta w$	C	$\Delta w / \text{cm}^2$	C/cm <sup>2</sup>	n C · $\Delta w$
535	0,13	1285	0,23	722	0,894
256	0,26	1934	0,46	1095	0,806
128	0,40	2840	0,71	1590	0,909
64	0,64	4032	1,14	2260	1,032

#### II.

N	$\Delta w$	C	$\Delta w / \text{cm}^2$	C/cm <sup>2</sup>	n C · $\Delta w$
256	0,052	9870	0,49	1036	0,828
128	0,096	14780	0,92	1548	1,13
64	0,138	21920	1,32	2296	1,200

1) Um einen grösseren Bereich von Schwingungszahlen zu haben, wurde hier noch ein Versuch mit N = 535 gemacht.



Die sehr grossen Werthe für die Capacität pro  $\text{cm}^2$  beweisen, dass die Polarisation hier sehr schwach ist. Dies gilt jedoch nur für sehr geringe Intensitäten des Wechselstromes, ebenso wie bei constantem Strom die Unpolarisirbarkeit nach v. Helmholtz auch nur auf sehr geringe Intensitäten beschränkt ist. Bei Verstärkung des Wechselstroms trat eine Verminderung der Capacität, also eine Vermehrung der Polarisation, ein; im Gegensatz zu den Electroden aus den anderen Metallen, wo bei grösserer Stromintensität stets eine Vergrösserung der Capacität beobachtet wurde (p. 44).

Die Werthe der Capacität sind von derselben Grössenordnung wie die bei Zink in Zinkvitriol. Es verhalten sich also die Quecksilberelectroden wirklich gerade so, „als wenn sie aus einer metallisch leitenden Modification des Chlors beständen“. <sup>1)</sup>

Es ist bezeichnend für die ganze Erscheinung der Polarisation, dass die geringen Mengen gelösten Calomels einen derartigen Einfluss auszuüben im Stande sind, und ein Beweis dafür, wie schwierig es ist, hier zu constanten und allgemeinen gültigen Resultaten zu gelangen.

Eine Widerstandsvermehrung tritt jedoch auch hier bei den „umkehrbaren“ Electroden mit voller Regelmässigkeit auf, wenn sie auch etwas kleiner ist wie bei den festen Electroden.

Hingegen ist der Werth von  $n C \Delta w$  sehr hoch. Demgemäss tritt die Abnahme der Capacität mit der Schwingungszahl in noch viel höherem Maasse auf wie bei Silber, von  $N = 64$  bei  $N = 535$  sinkt sie auf etwa  $\frac{1}{3}$ . Die Zunahme von  $\Delta w$  mit der Schwingungsdauer ist ebenfalls nicht mehr derselben proportional, sondern bedeutend langsamer. Die Analogie mit einem Condensator beschränkt sich also hier darauf, dass  $C$  bei sehr geringer Stromdichte bei derselben Schwingungszahl unabhängig von der Stromintensität ist.

Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat ergaben sehr inconstante Resultate, sodass es nicht möglich ist, hier sichere Zahlenangaben zu machen. Die Werthe der Capacität, welche sich gleich nach Hereinbringen der blank polirten Electroden

1) Nernst, l. c. p. 149.

ergaben, waren verhältnissmässig niedrig und sanken dann bei längerem Stehen noch immer weiter. Sowie jedoch durch Hindurchschicken eines constanten Stromes durch die Zelle eine neue Oberflächenschicht auf den Electroden gebildet wurde, erhielt ich ganz ausserordentlich hohe Werthe der Capacität, die dann jedoch zugleich wieder zu sinken begannen. Die Capacität von Kupferelectroden in Kupfersulfat schwankte in dieser Weise zwischen ca. 200—5000  $\text{Mf. pro cm}^2$ ; die von Zinkelectroden in Zinksulfat zwischen 500 und 16000  $\text{Mf. pro cm}^2$ . Für amalgamirte Zinkelectroden erhielt ich ebenfalls Werthe zwischen 10 000 und 20 000  $\text{Mf.}$ , die jedoch auch bald sanken.

Die Widerstandsvermehrung war überall verhältnissmässig gross und änderte sich ungefähr proportional der Polarisation, also sank  $\Delta w$ , wenn  $C$  stieg, und umgekehrt.  $nC \cdot \Delta w$  war besonders für schwache Polarisation sehr gross; ich habe sogar Werthe bis zu 2 und 3 beobachtet. Demgemäss ist auch die Capacität in hohem Grade von der Schwingungsdauer abhängig, und  $\Delta w$  steigt nicht derselben proportional, sondern langsamer, ganz ähnlich wie bei den Quecksilber-Calomelelectroden.

Die Beobachtungen über die Widerstandsvermehrung sind qualitativ in voller Uebereinstimmung mit den Versuchen von Lohnstein<sup>1)</sup>, der für sehr langsame Schwingungen ganz ausserordentlich hohe Werthe für den Widerstand derartiger Zellen beobachtete. Gleichzeitig jedoch zeigten seine Zellen auch für schwache *constante* Ströme denselben hohen Widerstand, sodass es sich in diesem Falle wirklich um einen Uebergangswiderstand, d. h. um eine schlecht leitende Schicht auf der Oberfläche der Electroden zu handeln scheint.

#### Platinirte Platinelectroden.

Man kann die Polarisation sehr stark vermindern durch Anwendung platinirter Platinelectroden. Der folgende Versuch soll zeigen, wie die Capacität durch allmähliches Platiniren anwächst. Eine blanke Platinelectrode von ca. 10  $\text{cm}^2$  Fläche stand einer ca. 100  $\text{cm}^2$  grossen gut platinirten Electrode gegenüber. Die gemessene Polarisation war wesentlich durch die kleinere Electrode veranlasst. Die Capacität der grösseren

1) Lohnstein, l. c.

war übrigens durch andere Versuche zu ca. 200 000 *Mf.* bestimmt, konnte also in Rechnung gezogen werden. Die Flüssigkeit bestand aus verdünnter Salzsäure mit Zusatz von Platinchlorid. Durch einen schwachen constanten Strom wurde nun die blanke Electrode allmählich platinirt, und dazwischen von Zeit zu Zeit die Polarisationscapacität mit Wechselstrom gemessen. Die electromotorische Kraft des constanten Stromes war so gering, dass der Strom nur durch die Platinionen geleitet wurde. Aus der gemessenen Stromstärke und der Zeit des Stromdurchganges konnte mithin auf die Menge des abgesetzten Platins geschlossen werden. In der folgenden Tabelle steht in der ersten Horizontalreihe die pro  $\text{cm}^2$  abgesetzte Menge Platin in Milligramm, die zweite gibt die gemessene Capacität in Mikrofarad pro  $\text{cm}^2$ .

$\text{mg/cm}^2$	0	0,051	0,109	0,276	0,590	1,54	3,3
$\text{C/cm}^2$	33	60	139	337	690	1450	2450

Nach dem Durchgang eines Stromes von ca. 5 Milliamp. während 24 Stunden wurde eine Capacität von ca. 5400 *Mf.* pro  $\text{cm}^2$  erreicht. Bei einem anderen Versuche mit grösserer Stromdichte, also bei schnellerem Platiniren, stieg die Capacität sogar bis 8900 *Mf.*

Unter der allerdings unwahrscheinlichen Annahme, dass das Platinschwarz dieselbe Oberflächenbeschaffenheit hat wie blankes Platin, dass also die Vermehrung der Capacität ausschliesslich auf einer Vergrösserung der Oberfläche beruht, würde dies eine Vergrösserung der Oberfläche des Platins durch das Platiniren auf das ca. 300fache bedeuten.

Es ist hierbei zu erwähnen, dass alle Einstellungen unmittelbar nach Oeffnen des constanten Stromes gemacht wurden. Die Capacität sank nach Stromöffnung ziemlich schnell und erreichte auch bei den obigen Electroden von 8900 *Mf.* nach 24 Stunden langem Stehen den Werth von ca. 4000. Wie auch aus den folgenden Versuchsreihen hervorgeht, haben gut platinirte, aber länger im Gebrauch befindliche Electroden kaum höhere Werthe der Capacität, als ca. 2000 *Mf.* pro  $\text{cm}^2$ .

Auch platinirte Electroden zeigen die Widerstandsvermehrung. Man kann dies bei den gewöhnlichen Kohlrausch'schen Widerstandsgefässen in einem empfindlichen

Brückensystem durch die verschiedenen Einstellungen für verschiedene Schwingungszahlen nachweisen.<sup>1)</sup>

Um Zahlenwerthe für die sehr kleinen hier auftretenden Widerstandsdifferenzen zu erhalten, sind natürlich die Kohlrausch'schen Gefässe mit verhältnissmässig hohem Flüssigkeitswiderstand nicht geeignet. Bei den etwas längere Zeit in Anspruch nehmenden Versuchsreihen würden unvermeidliche Temperaturdifferenzen erhebliche Fehler verursachen.

Bei den Versuchen wurden zwei Kohlrausch'sche Electroden in einem grösseren Gefäss in ca. 3 cm Entfernung einander gegenübergestellt, sodass der Widerstand der angewandten Flüssigkeiten (concentrirte Kochsalzlösung und 25 Proc. Schwefelsäure) verhältnissmässig klein war. Die Electroden waren gut platinirt, aber schon längere Zeit im Gebrauch. Immerhin gaben sie trotz des geringen Widerstandes ein so gutes Minimum im Hörtelephon, dass eine Einstellung auf ca. 1 Proc. möglich war. Die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro  $\text{cm}^2$  lässt sich hier nur der Grössenordnung nach angeben, weil die Form der Electroden etwas gewölbt war, und ein kleiner Theil der Stromlinien auch von der Rückseite der Electroden ausging. Bei der Berechnung ist die wirksame Oberfläche zu  $25 \text{ cm}^2$  angenommen. Die bei der Messung sich ergebende Capacität und Widerstandsvermehrung der *ganzen* Electroden, auf die es ja in diesem Falle hauptsächlich ankommt, werden von dieser Unsicherheit natürlich nicht betroffen.

Folgende Tabelle gibt die Resultate; ich habe immer zwei Versuchsreihen angeführt; um zu zeigen, dass trotzdem C

1) Diese Differenzen treten bei folgendem Versuche klar hervor, den ich auf der vorjährigen Naturforscherversammlung in Lübeck zu demonstrieren Gelegenheit hatte. Das Brückensystem wurde mit einem Wechselstrom von 128 Schwingungen in der Secunde beschickt. Im Brückenweig waren zwei optische Telephone hintereinander geschaltet, von denen das eine auf den Grundstrom ( $N = 128$ ), das andere auf den ersten Oberstrom ( $N = 256$ ) reagierte. War im Telephon 128 Null erreicht, so konnte durch alleinige Aenderung der Selbstinduction im Zweige 1 der Ausschlag des Telephons 256 nicht zum Verschwinden gebracht werden, sondern man musste zu diesem Zwecke auch den Schleifcontact auf dem Messdraht verschieben, sodass die Widerstandsmessung für Grundton und ersten Oberton verschiedene Werthe ergab.

sehr gross,  $\Delta w$  sehr klein ist, diese Grössen sich doch mit einiger Sicherheit messen lassen.

## Concentrirte Kochsalzlösung.

I. (Hörtelephon  $w' = 0,374 \Omega$ .)

$N$	$w'$	$\Delta w$	$p$	$C$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$n C \Delta w$
64	0,433	0,059	$27,7 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	0,74	1800	0,53
128	0,419	0,044	$8,45 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^4$	0,55	1480	0,65
256	0,404	0,030	$3,1 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^4$	0,37	1072	0,64

II. (Hörtelephon  $w' = 0,375 \Omega$ .)

64	0,437	0,062	$29,2 \cdot 10^4$	$2,14 \cdot 10^4$	0,78	1712	0,53
128	0,416	0,041	$8,7 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^4$	0,51	1440	0,59
256	0,403	0,028	$3,3 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^4$	0,35	944	0,53

## Verdünnte Schwefelsäure.

I. (Hörtelephon  $w' = 0,083 \Omega$ .)

$N$	$w'$	$\Delta w$	$p$	$C$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$n C \Delta w$
64	0,118	0,035	$16,3 \cdot 10^4$	$3,84 \cdot 10^4$	0,44	3072	0,54
128	0,107	0,024	$5,0 \cdot 10^4$	$3,10 \cdot 10^4$	0,30	2480	0,60
256	0,101	0,018	$1,8 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^4$	0,22	1760	0,64

II. (Hörtelephon  $w' = 0,084 \Omega$ .)

64	0,124	0,040	$17,0 \cdot 10^4$	$3,67 \cdot 10^4$	0,50	2936	0,59
128	0,108	0,024	$3,8 \cdot 10^4$	$3,25 \cdot 10^4$	0,30	2600	0,62
256	0,099	0,017	$1,8 \cdot 10^4$	$2,21 \cdot 10^4$	0,21	1768	0,60

Wir sehen also auch hier eine Widerstandsvermehrung, die zwar gemäss der viel höheren Polarisationscapacität wesentlich kleiner ist wie bei blanken Electroden, sich aber noch sicher messen lässt.

$n C \cdot \Delta w$  ist gross, demgemäss wächst  $C$  mit der Schwingungsdauer und  $\Delta w$  nimmt nicht proportional derselben zu, sondern langsamer.

Ebenso wie bei den blanken Electroden ist die Capacität in Schwefelsäure grösser, die Widerstandsvermehrung kleiner, wie in concentrirter Kochsalzlösung.

Durch die vorstehenden Versuche dürften die formalen Gesetze, nach denen — rein äusserlich — der Durchgang eines Wechselstromes durch eine Flüssigkeitszelle erfolgt, der Hauptsache nach klargestellt sein.

1. Eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegenüber einem Wechselstrom wie ein Widerstand ( $w'$ ) mit dahinter geschalteter Capacität ( $C$ ). Innerhalb gewisser Grenzen ist  $w'$  und  $C$  unabhängig von der Stromdichte.

2.  $w'$  ist unter allen Umständen — auch für ganz schwache Ströme und „umkehrbare“ Electroden — grösser als der wahre Widerstand ( $w$ ), wie er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit ergibt ( $w' = w + \Delta w$ ).

3.  $C$  ist direct,  $\Delta w$  umgekehrt proportional der Electrodenfläche.

4. Bei starker Polarisation, also wenn die für die Flächeneinheit berechnete Capacität ( $C/\text{cm}^2$ ) klein ist, ist  $\Delta w$  innerhalb der Beobachtungsfehler proportional der Schwingungsdauer,  $C$  steigt etwas mit der Schwingungsdauer. Das Product  $n \cdot C \cdot \Delta w$  ist annähernd constant und klein.

5. Bei schwacher Polarisation (umkehrbaren Electroden erster und zweiter Ordnung, platinirten Platinelectroden) ist  $C/\text{cm}^2$  gross und steigt stark mit der Schwingungsdauer.  $\Delta w$  steigt ebenfalls mit der Schwingungsdauer, aber nicht mehr proportional derselben, sondern langsamer.  $n \cdot C \cdot \Delta w$  ist annähernd constant und gross.

Sehr viel schwieriger ist es, den inneren Gründen dieser Erscheinungen nachzugehen, ja auch nur Vermuthungen darüber auszusprechen, warum die Initialcapacität in derselben Flüssigkeit bei den einzelnen Metallen so sehr verschieden ist, und welches die Ursache der Widerstandsvermehrung ist.

Es ist klar, dass die condensatorartige Wirkung der Electroden nicht nur in den electromotorischen Kräften ihren Ursprung haben kann, welche durch die Ansammlung der Zersetzungsproducte des primären Stromes auf den Electroden entstehen, sondern auch Oberflächenschichten, die die Electroden ganz oder theilweise bedecken, die schlecht oder gar nicht leiten, daran betheiligt sein können. Eine solche Schicht würde wie ein Condensator mit parallel geschaltetem Widerstand wirken, und dabei die Widerstandsvermehrung und ihre Abnahme mit der Schwingungszahl ihre Deutung finden, indem bei langsamen Schwingungen die leitende, bei schnelleren die dielectriche Wirkung der Schicht mehr in den Vordergrund tritt.

Jedoch ist auch eine andere Auffassung möglich. Die beobachtete Vermehrung des wirksamen Widerstandes einer Flüssigkeitszelle beweist weiter nichts, als dass in der Zelle ein electricheer Energieverlust irgend welcher Art eintritt.

Es ist durchaus nicht nöthig, anzunehmen, dass diese Energie in einer schlecht leitenden Oberflächenschicht in Joule'sche Wärme übergeht, sondern der Energieverlust kann auch darin bestehen, dass nicht die gesammten Zersetzungsproducte wieder zur Erzeugung eines Polarisationsstromes verwandt werden, sondern ein Theil derselben durch freiwillige Depolarisation verloren geht.<sup>1)</sup> Bekanntlich steigt die Depolarisation mit der Stromdichte; wir haben oben (p. 44) gesehen, dass gleichzeitig auch der wirksame Widerstand steigt. Wenn man die Annahme macht, dass auch bei beliebig schwachen Strömen eine freiwillige Depolarisation stattfindet, so genügt dies, wie sogleich gezeigt werden soll, zur Erklärung der Widerstandsvermehrung und vor allem der auffallenden Erscheinung, dass dieselbe proportional der Schwingungszahl abnimmt.

Ob eine dieser Erklärungsarten — Oberflächenschicht oder freiwillige Depolarisation — und welche von beiden richtig ist, ob nicht vielleicht in manchen Fällen beide den Erscheinungen zu Grunde liegen, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben. Vorläufig kann ich diese Fragen nur als völlig offene hinstellen.

Die freiwillige Depolarisation bewirkt eine Phasendifferenz, in dem der Polarisationsstrom früher<sup>2)</sup> sein Maximum erreicht als er sollte. Führen wir diese Phasendifferenz  $\psi$  in die Gleichung (p. 38)

$$E_0 \cos nt = \alpha \left\{ w \cos nt - \left( np - \frac{1}{nC} \right) \sin nt \right\}$$

ein, indem wir für

$$\frac{1}{nC} \sin nt$$

setzen:

$$\frac{1}{nC} \sin (nt + \psi),$$

1) Vgl. hierüber Colley, Wied. Ann. 16. p. 39. 1882.

2) Die Bezeichnung „electrolytische Hysteresis“ für die bei starkem Wechselstrom durch freiwillige Depolarisation verursachten Erscheinungen, welche Hopkinson, Wilson und Lydall (Proc. Roy. Soc. 54. p. 407. 1894) beobachtet haben, dürfte daher unglücklich gewählt sein. Die Analogie zwischen der magnetischen Hysteresis und der freiwilligen Depolarisation besteht nur in dem Energieverlust, den beide zur Folge haben.



so wird

$$E_0 \cos nt = \alpha \left\{ \left( w + \frac{\sin \psi}{n \zeta} \right) \cos nt - \left( np - \frac{\cos \psi}{n \zeta} \right) \sin nt \right\}.$$

Wird also  $\Delta w$  und  $p$  beobachtet, so erhalten wir:

$$\Delta w = \frac{\sin \psi}{n \zeta}, \quad np = \frac{\cos \psi}{n \zeta}$$

und:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\Delta w}{np} = n C \cdot \Delta w, \quad \zeta = \frac{\cos \psi}{n^2 p} = C \cdot \cos \psi.$$

Die Widerstandsvermehrung muss demnach umgekehrt proportional der Schwingungszahl  $n$  sein, und unser annähernd constantes Product  $n C \cdot \Delta w$  finden wir hier als die Tangente der Phasendifferenz wieder.

Nach Einführung dieser Beziehungen seien die Versuchsergebnisse hier nochmals zusammengestellt; für jede Electrodenart und Flüssigkeit ist hier nur ein Versuch gebracht.

#### Concentrirte Kochsalzlösung.

Nikel.				Silber.				Platin.			
$N$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$		$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	
256	6,2	17,0	9° 50'	3,358	45,0	14° 0'		1,65	45,4	6° 50'	
128	12,2	18,6	10 30	6,99	47,9	15 30		3,06	46,6	6 30	
64	23,0	19,5	10 20	13,1	53,8	16 20		5,68	49,5	6 39	
256	6,4	16,8	9 50	3,38	44,8	14 0		1,65	45,1	6 50	

Ni in 2% NaCl.

Ausgeglühtes Pt  
in conc. NaCl.

Ausgeglühtes Pt  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$N$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$
256	9,02	12,3	10° 10'	2,5	23,4	5° 30'	0,95	38,0	3° 20'
128	17,9	13,4	11 10	5,0	23,8	5 30	1,90	38,9	3 30
64	34,9	14,8	11 50	—	—	—	—	—	—
256	8,96	12,0	10 0	—	—	—	—	—	—

Quecksilber in NaCl  
(Calomel).

Platinirtes Pt  
in conc. NaCl.

Platinirtes Pt  
in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$N$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$\zeta / \text{cm}^2$	$\psi$
35	0,23	538	41° 50'	—	—	—	—	—	—
556	0,46	842	39 0	0,35	884	28° 0'	0,21	1515	31° 0'
228	0,71	1190	42 10	0,51	1208	30 30	0,30	2205	32 0
164	1,14	1570	45 50	0,78	1510	28 0	0,50	2530	30 20



Offenbar ist so eine übersichtliche Darstellung der ganzen Erscheinung ermöglicht. Jedoch möchte ich nochmals hervorheben, dass die Annahme einer Phasendifferenz eine unsichere Hypothese enthält; ich habe deshalb oben die Versuchsergebnisse ohne sie dargestellt.

Im Folgenden soll der Einfluss der Polarisation und der mit ihr verbundenen Widerstandsvermehrung auf verschiedene Messmethoden untersucht werden: es sind dies die Kohlrausch'sche Methode zur Messung von Flüssigkeitswiderständen und die auf Anwendung von Wechselstrom basirenden Methoden zur Messung der Dielectricitätsconstante leitender Flüssigkeiten.

#### Einfluss der Polarisation auf die Widerstandsmessung.

Wäre die Polarisation als einfache Condensatorwirkung aufzufassen, so wäre der Fehler, wenn man nach der Kohlrausch'schen Methode einen Flüssigkeitswiderstand mit Wechselstrom und Wheatstone'scher Brücke misst  $= 1/2 n^2 C^2 w^2$ , wie ich in einer früheren Arbeit nachgewiesen habe.<sup>1)</sup>

Dieser Fehler wäre leicht principiell zu vermeiden, entweder durch Compensation der Capacität durch Selbstinduction, wie es Kohlrausch vorgeschlagen hat, oder indem man einen Condensator passender Capacität in den Vergleichszweig der Brücke einschaltet<sup>2)</sup>, oder man könnte drittens — und dies wäre wohl bei der praktischen Ausführung das einfachste — die genauere Einstellung mit Schleifcontact nicht auf einem Brückendraht zwischen den Zweigen 3 und 4, sondern zwischen 1 und 2 machen, also einem Brückendraht, der zwischen Flüssigkeitswiderstand und dem Vergleichszweig geschaltet ist. Dann fiel der durch die condensatorartige Wirkung der Polarisation bewirkte „methodische“ Fehler fort. Denn, wenn  $\delta$  die Abweichung des Schleifcontacts von dem wahren Nullpunkt der Brücke bedeutet<sup>3)</sup>, so wäre die Intensität  $J$  im Brückenzweig proportional

$$\delta^2 (w_3 + w_4)^2 + \frac{w_4^2}{n^2 C^2}.$$

1) M. Wien, Wied. Ann. 47. p. 627. 1892.

2) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) 14. p. 622. 1894.

3) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 603. 1891.

Demnach würde das Maximum der Intensität für

$$\frac{\partial J}{\partial \delta} = 2 \delta (w_3 + w_4)^2 = 0$$

eintreten. Das Minimum der Intensität läge demnach für alle Schwingungszahlen bei  $\delta = 0$ , also an der richtigen Stelle, wo  $w_1 w_4 = w_2 w_3$  ist. Mit beliebigem Wechselstrom und Dynamometer würde man in dieser Weise durch Einstellen auf das Minimum des Ausschlages Flüssigkeitswiderstände messen können, ganz unabhängig von der Stärke der Polarisation. Nach den obigen Versuchen verhält sich jedoch die Polarisation leider nicht wie eine einfache Capacität, insofgedessen ist die Fehlerformel  $1/2 n^2 C^2 w^2$  falsch, und die eben angegebenen Mittel zum Unschädlichmachen der Polarisation führen nicht zum Ziel. Es tritt ausser einer Capacität noch eine Vermehrung des Widerstandes auf, die fest an den Electroden haftet, die durch Vergrößerung der Oberfläche der Electroden und durch Erhöhung der Schwingungszahl des Wechselstromes zwar beliebig verringert, aber auf keine Weise principiell vermieden werden kann.

Nach der Kohlrausch'schen Methode misst man statt  $w$  demnach

$$w + \Delta w + \frac{1}{2 n^2 C^2 (w + \Delta w)}.$$

Da  $\Delta w$  ungefähr umgekehrt proportional  $n$  ist, so würden beide Correctionsglieder mit der Schwingungszahl und der Capacität abnehmen und zwar das letzte Glied viel schneller. Dieses wird auch seinem absoluten Werth nach kleiner, wenn der wahre Widerstand wächst. Bei der praktischen Ausführung der Kohlrausch'schen Methode wählt man die Schwingungszahl des Wechselstromes möglichst hoch, die Capacität der Electroden wird durch Platiniren erhöht, und die Widerstandsgefäße sind so eingerichtet, dass der Widerstand auch bei den bestleitenden Flüssigkeiten nicht zu klein wird ( $> 10$  Ohm). Demnach ist  $1/2 n^2 C^2 (w + \Delta w)$  verschwindend gegen  $\Delta w$ . Es ist überhaupt weniger die Capacitätswirkung der Polarisation, als die Widerstandsvermehrung, welche häufig bei Anwendung der Kohlrausch'schen Methode Schwierigkeiten verursacht.

Es mögen hier die Werthe der beiden Fehler für einen Widerstand von 10 Ohm bei einer Schwingungszahl des Wechselstromes von  $N = 100$  ( $n = 2\pi N = 628$ ) in concentrirter Kochsalzlösung für *blanke* Platinelectroden und für gut *platinirte* Platinelectroden von 10 cm<sup>2</sup> Fläche mit Benutzung der obigen Versuchsergebnisse berechnet werden.

Bei blanken Electroden war (p. 47)  $\Delta w/\text{cm}^2 = 3,06$  Ohm für  $N = 128$ ,  $= 5,68$  Ohm für  $N = 64$ . Demnach dürfte für  $N = 100$   $\Delta w/\text{cm}^2$  etwa 4,0 Ohm betragen. Bei 10 cm<sup>2</sup> Electrodenfläche 0,40 und für beide Electroden zusammen **0,8 Ohm.**

$C/\text{cm}^2$  war etwa = 48 Mf.; also  $C$  für eine Electrode von 10 cm<sup>2</sup> = 480 Mf.; demnach für die beiden — hintereinander geschalteten — Electroden = 240 Mf. Hieraus:

$$\frac{1}{2n^2 C^2 (w + \Delta w)} = \frac{1}{2 \cdot 628^2 \cdot 240^2 \cdot 10^{-90} \cdot 10,8 \cdot 10^9} = \mathbf{2,1 \text{ Ohm.}}$$

Also misst man nach der Kohlrausch'schen Methode

$$w' = 10 + 0,8 + 2,1 = \mathbf{12,9 \text{ Ohm.}}$$

Bei platinirten Electroden ist in derselben Weise berechnet,

$$\Delta w = \frac{2 \cdot 0,62}{10} = \mathbf{0,124 \text{ Ohm.}} \quad C = \frac{10 \cdot 13500}{2} = 6700.$$

$$\frac{1}{2n^2 C^2 (w + \Delta w)} = \frac{1}{2 \cdot 628^2 \cdot 6700^2 \cdot 10^{-90} \cdot 10,12 \cdot 10^9} = \mathbf{0,0028 \text{ Ohm.}}$$

$$w' = 10 + 0,124 + 0,0028 = \mathbf{10,1268 \text{ Ohm.}}$$

Bei blanken Electroden sind hiernach grosse Fehler sehr wohl möglich, so z. B. auch bei der Messung des inneren Widerstandes von Elementen. Bei platinirten Electroden ist der Fehler natürlich weit geringer. Kohlrausch hat bei seinen Arbeiten platinirte Electroden benutzt, deren Polarisation etwa mit der oben (p. 59) gemessenen übereinstimmt. Für 100 Schwingungen in der Secunde ist der Fehler etwa = 0,03 — 0,05 Ohm. Dieser Werth wäre also von sämtlichen Kohlrausch'schen Messungen mit Sinusinductor und Dynamometer abzuziehen. Im allgemeinen wird er klein sein gegen den wahren Widerstand der Flüssigkeitszellen; die Correction dürfte daher nur bei gut leitenden Flüssigkeiten bis zu einigen Promille ansteigen.

Alles dieses bezieht sich nicht auf die neuere Form der Kohlrausch'schen Methode mit dem Hörtelephon als Messinstrument und einem Inductorium mit akustischer Unterbrechung als Stromquelle. Die Einstellung mit dem Hörtelephon geschieht dabei, wie ich in der erwähnten früheren Arbeit ausführlich nachgewiesen habe, wesentlich auf das Minimum ganz hoher Töne. Da auch  $\Delta w$  mit der Schwingungszahl abnimmt, bleiben die dort angestellten Betrachtungen über das Minimum im Hörtelephon bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen bestehen. Es können nur Fehler secundärer Natur auftreten. Besonders bei Anwendung eines Nernst'schen Inductoriums<sup>1)</sup>, dessen Construction der Erzeugung hoher Töne günstig ist, tritt das Minimum der hohen Töne auch bei stärkerer Polarisirung scharf hervor, ohne durch die schwachen tieferen Töne wesentlich verschlechtert zu werden. Die Einstellung geschieht auf Töne mit Schwingungszahlen bis zu etwa 10 000. Es ist klar, dass dann bei schwacher Polarisirung die obigen Fehler, die beide mit der Schwingungszahl abnehmen, verschwindend klein werden müssen.<sup>2)</sup> Deshalb ist auch, wo es möglich war, bei den obigen Versuchen die Einstellung mit dem Hörtelephon zur Bestimmung des wahren Widerstandes benutzt.

#### Einfluss der Polarisirung auf die Messung der Dielectricitätsconstante leitender Flüssigkeiten.

Als ich vor einigen Jahren nach der inzwischen von Nernst<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Methode mit Wechselstrom, Wheatstone'scher Brücke und optischem Telephon im Brückenkreis die Dielectricitätsversuche von Wasser zu bestimmen versuchte, fand ich zu meinem Erstaunen Werthe von ca. 100—500, die

1) W. Nernst, l. c.

2) Hierauf beruht die in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. 42. p. 615. 1891), constatirte Differenz zwischen der Einstellung mit dem optischen Telephon und dem Hörtelephon. Sie betrug bei einer platinirten Electrodenfläche von ca. 5 cm<sup>2</sup> und einer Schwingungszahl von 150 in der Secunde 0,13 Ohm, was der Größenordnung nach genau mit den obigen Versuchen übereinstimmt.

3) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) 14. p. 622. 1894.

in hohem Grade von der Leitungsfähigkeit des benutzten Wassers und von der Schwingungszahl des Wechselstromes abhingen. Wie sogleich gezeigt werden soll, war dies eine Folge der Polarisation.

Eine Flüssigkeitszelle mit Polarisation und merklicher dielectricischer Wirkung verhält sich wie ein Widerstand  $w_1$  mit parallel geschalteter Capacität  $c_1$ , beiden ist eine Capacität  $C$  vorgeschaltet (Fig. 5, Zweig 1).  $c_1$  ist die dielectricische Capacität,  $C$  die Polarisationscapacität.<sup>1)</sup> Letztere sei vorläufig als reine Capacität (ohne Phasendifferenz) angenommen. Dann ist der Widerstandsoperator dieses Zweiges

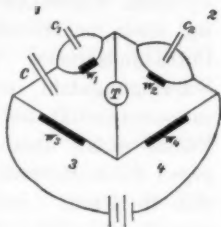


Fig. 5.

$$a_1 = \frac{1}{inC} + \frac{w_1}{1 + in c_1 w_1}$$

und der des Vergleichszweiges 2 (vgl. Fig. 5)

$$a_2 = \frac{w_2}{1 + in c_2 w_2} \quad a_3 = a_4 = w_3 = w_4.$$

Ein Sinusstrom von  $n$  Schwingungen in  $2\pi$  Secunden verschwindet im Brückenweig, wenn

$$a_1 = a_3$$

oder

$$(1 + in c_1 w_1)(1 + in c_2 w_2) + w_1 in C(1 + in c_2 w_2) = w_2 in C(1 + in c_1 w_1).$$

Hieraus die beiden Bedingungsleichungen:

$$c_2 = \frac{c_1}{1 + \frac{c_1}{C}} \left\{ 1 + \frac{1}{n^2 c_1 C w_1 w_2} \right\}, \quad w_2 = w_1 \frac{1 + \frac{c_1}{C}}{1 - \frac{c_2}{C}}.$$

1) W. Nernst (l. c. p. 654) gibt eine etwas andere schematische Darstellung, indem er den Widerstand  $w_1$  und die Polarisationscapacität  $C$  hintereinander, beiden parallel die dielectricische Capacität  $c_1$  schaltet. Da Leitungs- und Verschiebungsströme in demselben leitenden Dielectricum auf diese Weise verschieden behandelt werden, dürfte diese Darstellung principiell bedenklich erscheinen; praktisch führt sie, so lange  $c_1/C$  klein ist, zu demselben Resultat.

Die zweite Gleichung enthält die eigenthümliche Thatsache, dass ein mit Wechselstrom gemessener Flüssigkeitswiderstand — ganz abgesehen von der Widerstandsvermehrung  $\Delta w$  — um einen constanten Factor zu gross erscheint, der bis auf Correctionsglieder unabhängig von Leitungsfähigkeit und Schwingungszahl, nur von der dielectricischen und der Polarisationscapacität abhängt. Praktische Bedeutung hat dieser Factor nicht, denn  $c_1$  ist unter allen Umständen sehr klein gegen  $C$ , z. B. wenn zwei Nickelelectroden von  $1 \text{ cm}^2$  Fläche sich in  $1 \text{ mm}$  Abstand in Wasser gegenüberstehen, so ist  $c_1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Mf.}$   $C/\text{cm}^2$  war bei Nickel in concentrirter Kochsalzlösung  $= 17 \text{ Mf.}$ , in 2proc.  $= 12$ ; nehmen wir für verdünnte Lösungen den Werth  $10$  an<sup>1)</sup>, so ist für beide Electroden von  $1 \text{ cm}^2$  Fläche  $C = 5 \text{ Mf.}$ , also  $c/C = 1,4 \cdot 10^{-5}$ .

Für platinirte Platinelectroden ist das Verhältniss natürlich noch viel kleiner.

Unter der Annahme, dass  $c/C$  gegen  $1$  verschwindet, erhalten wir als Bedingungsgleichungen für das Verschwinden des Sinusstromes

$$w_1 = w_2, \quad c_2 = c_1 \left( 1 + \frac{1}{n^2 c_1 C w_2^2} \right).$$

Die oben beobachtete Widerstandsvermehrung  $\Delta w$  ist hier unter allen Umständen ohne Einfluss. Wenn man sie als die Wirkung eines Uebergangswiderstandes auffasst, so ist  $\Delta w$  immer verschwindend gegen den wahren Widerstand der Flüssigkeitszelle, denn, wie sogleich gezeigt werden soll, können mit dieser Methode nur sehr schlecht leitende Flüssigkeiten untersucht werden, oder es müssen sehr hohe Schwingungszahlen in Anwendung kommen. Im ersten Falle ist  $w$  gross, im zweiten  $\Delta w$  klein, weil es mit der Schwingungszahl abnimmt.

Wenn man andererseits eine Phasendifferenz als Ursache von  $\Delta w$  annimmt und sie in die Formeln einführt, so erhält man:

$$c_2 = c_1 \left\{ 1 + \frac{1}{n C w} \left( \frac{1}{n c w} - 2 \sin \psi \right) \right\}.$$

1) Dieser Werth ist als Mittelwerth in allen folgenden Berechnungen benutzt, für concentrirte Lösungen ist er zu niedrig, für starke Verdünnungen zu hoch (vgl. Bouty l. c. p. 203), da es aber hier doch nur auf die rohe Grössenordnung ankommt, dürfte er genügen.

$1/n c w$  ist aber immer gross gegen  $2 \sin \psi$ . Denn wenn  $1/n c w$  wie  $2 \sin \psi$  von der Grössenordnung 1 wäre, so würden beide von  $n$  abhängigen Glieder klein sein gegen 1, weil sie mit  $1/n C w$  multiplicirt sind, und  $C$  gross ist gegen  $c$ .

Wir erhalten also als Correctionsformel bei dieser Methode

$$c_2 = c_1 \left( 1 + \frac{1}{n^2 c_1 C w^2} \right).$$

Demnach ergibt die Messung eine zu grosse Capacität und zwar nimmt der Fehler ab: mit der Schwingungszahl, der dielectricischen und der Polarisationscapacität, dem specifischen Widerstand und der Dicke der Flüssigkeitsschicht, ist hingegen unabhängig von ihrem Querschnitt (der Electrodenfläche).

Um einige Zahlen zu geben, so würde man bei Nickel-electroden im Abstand von 1 mm 1 Proc. Fehler erhalten: bei gutem destillirten Wasser von  $\lambda = 10^{-10}$  Hg Leitungsfähigkeit für einen Wechselstrom von ca. 900 Schwingungen in der Secunde. Mit dem hohen Telephongeräusch (ca. 10 000 Schwingungen in der Secunde), worauf man z. B. bei der Nernst'schen Methode einstellt, könnte man noch Flüssigkeiten von etwas über  $10^{-9}$  Hg Leitungsfähigkeit untersuchen. Für verdünnte Schwefelsäure bester Leitungsfähigkeit ( $\lambda = 7 \cdot 10^{-4}$ ) müsste man schon sehr schnelle Hertz'sche Schwingungen mit einer Schwingungszahl von ca.  $6 \cdot 10^8$  in der Secunde anwenden, damit der durch die Polarisation bewirkte Fehler unter 1 Proc. bleibt, vorausgesetzt, dass die für langsame Schwingungen gültigen Zahlen auch auf die sehr schnellen übertragbar sind.

Durch Anwendung platinirter Platinelectroden lässt sich der Fehler in allen Fällen stark herabsetzen.<sup>1)</sup>

Von Hrn. Prof. Nernst darauf aufmerksam gemacht, habe ich auch den Einfluss der Polarisation auf die *electrometrische Messungsmethode* der Dielectricitätsconstante mit alternirendem Strom berechnet, wie sie von Cohn und Arons<sup>2)</sup>, Tereschin<sup>3)</sup>, Rosa<sup>4)</sup>, Heerwagen<sup>5)</sup> u. A. angewandt ist.

1) Auch hier ist für niedrige Schwingungszahlen die Polarisation noch sehr merklich (vgl. W. C. Röntgen, Wied. Ann. 25. p. 589. 1894).

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 28. p. 454. 1886, u. 33. p. 13. 1888.

3) Tereschin, Wied. Ann. 36. p. 792. 1889.

4) Rosa, Phil. Mag. 31. p. 188. 1891.

5) Heerwagen, Wied. Ann. 48. p. 35. 1893.



Der Ausschlag des Electrometers, gefüllt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, ist dabei proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz zwischen Quadranten und Nadel. Diese Potentialdifferenz setzt sich zusammen aus der, welche von der äusseren electromotorischen Kraft herrührt ( $V$ ), und der, welche von der Polarisation der Electroden herrührt ( $v$ ).

Der Ausschlag des Electrometers ist demnach für einen Wechselstrom der Periode  $T$  proportional

$$\int_0^T (V - v)^2 dt.$$

$v$  ist  $= 1/C \int J dt$ , worin  $C$  die Polarisationscapacität und  $J$  die Stromstärke bedeuten.  $J$  ergibt sich aus dem Widerstandsoperator des ganzen Zweiges in folgender Art. Es sei  $w$  der Widerstand des Electrometers,  $c$  seine dielectrische Capacität, so ist der Widerstandsoperator wie oben:

$$= \frac{1}{i n C} + \frac{w}{1 + i n c w} = \frac{w}{1 + n^2 c^2 w^2} - i \left( \frac{n c w^2}{1 + n^2 c^2 w^2} + \frac{1}{n C} \right) = A - i B.$$

Hiernach ist  $J$  für einen Sinusstrom

$$= \frac{V \cdot \sin(n t + \varphi)}{\sqrt{A^2 + B^2}}$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A}.$$

Nun ist

$$v = \frac{1}{C} \int J dt = - \frac{V}{n C} \frac{\cos(n t + \varphi)}{\sqrt{A^2 + B^2}}.$$

Demnach der Ausschlag des Electrometers proportional:

$$\begin{aligned} \int_0^T (V - v)^2 dt &= V^2 \int_0^T \left( \sin n t + \frac{\cos(n t + \varphi)}{n C \sqrt{A^2 + B^2}} \right)^2 dt \\ &= V^2 \left( 1 + \frac{1}{n^2 C^2 (A^2 + B^2)} - \frac{2 \sin \varphi}{n C \sqrt{A^2 + B^2}} \right). \end{aligned}$$

Wenn wir die Polarisation als reine Capacität (ohne Phasendifferenz) auffassen, so ist

$$\sin \varphi = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}}$$

und der Ausschlag proportional:



$$V^2 \left( 1 + \frac{1 - 2nCB}{n^2 C^2 (A^2 + B^2)} \right).$$

Wenn wir die Werthe von  $A$  und  $B$  einsetzen und beachten, dass  $C$  gross ist gegen  $c$ , so wird der Ausschlag proportional:

$$V^2 \left\{ 1 - \frac{1 + n^2 w^2 c C}{1 + n^2 w^2 C^2} \right\}$$

oder merklich

$$V^2 \left( 1 - \frac{1}{n^2 w^2 C^2} \right).$$

Falls man eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes annimmt, so werden in diesem Falle die Gleichungen etwas anders. Man kann diese Phasendifferenz  $\psi$  direct für  $\varphi$  in obigen Ausdruck

$$V^2 \left\{ 1 + \frac{1}{n^2 C^2 (A^2 + B^2)} - \frac{2 \sin \varphi}{n C \sqrt{A^2 + B^2}} \right\}$$

einsetzen, denn  $\psi$  ist in allen praktischen Fällen viel höher als  $\varphi$ , sodass man  $\varphi$  neben  $\psi$  vernachlässigen kann. Dann ist der Ausschlag des Electrometers unter den obigen Annahmen  $C$  gross gegen  $c$  und  $n^2 C^2 w^2$  gross gegen 1 proportional:

$$V^2 \left\{ 1 - \frac{2 \sin \psi}{n C w} \right\}.$$

Bei der electrometrischen Methode erhalten wir somit folgende Ausdrücke für die durch die Polarisation bewirkten Fehler, wobei immer nur das grösste Correctionsglied berücksichtigt ist.

A) ohne Phasendifferenz  $- 1/n^2 C^2 w^2$ , B) mit Phasendifferenz  $- 2 \sin \psi / n C w$ . Also ergibt die electrometrische Methode in beiden Fällen — ob man eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes annimmt oder nicht — eine zu kleine Dielectricitätsconstante. Bei der Brückenmethode ( $C$ ) hatten wir den Fehler  $+ 1/n^2 C c \cdot w^2$ , also eine zu grosse Dielectricitätsconstante. Das Correctionsglied ist im letzten Falle wesentlich grösser wie bei der electrometrischen Methode.

In folgender Tabelle sind für Nickelelectroden im Abstand von 1 mm die Schwingungszahlen berechnet, für welche die verschiedenen Methoden ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ), bei destillirten Wasser,  $1/1000$  normal NaCl und concentrirter NaCl-Lösung 1 Proc.

Fehler ergeben. Es ist dabei überall  $C/\text{cm}^2 = 10$  Mf. und  $\Psi = 10^0$  angenommen.

$\lambda$ (Hg)	A	B	C
$10^{-10}$	2,8	12	900
$10^{-8}$	280	1200	$9 \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^8$

Die electrometrische Methode (A bez. B) erweist sich in dieser Beziehung als der Brückenmethode (C) weit überlegen, und man könnte mit ihr die Dielectricitätsconstante sehr verdünnter Salzlösungen mit gewöhnlichem Wechselstrom bestimmen, wie ihn ein Inductorium mit akustischer Unterbrechung liefert. Wenn man die Electrometernadel aus platinirtem Platin herstellt, dürften die durch die Polarisation bewirkten Fehler auch bei besser leitenden Flüssigkeiten unmerklich sein.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg, Februar 1896.

4. *Ueber den Lichtbogen zwischen Quecksilber-electroden, Amalgamen und Legirungen;*  
*von Leo Arons.*

Um Aufschluss über die Vorgänge im Volta'schen Lichtbogen zu erhalten, schien es mir wünschenswerth, ein möglichst einfaches Electrodenmaterial unter möglichst einfachen Verhältnissen zu untersuchen. Als geeignetes Material bot sich das Quecksilber dar. Wie sich weiter unten zeigen wird, erfüllten sich meine Erwartungen nicht, doch habe ich eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht, die ich im Folgenden mittheilen will. Nebenbei bemerke ich, dass ich gelegentlich dieser Versuche eine ausserordentlich einfache und sehr handliche Quecksilberlichtbogenlampe construirt habe, welche zuerst in den Verhandlungen der Physik. Gesellschaft zu Berlin (XI. Jahrg. p. 55) beschrieben wurde und seitdem im Handel erhältlich ist.<sup>1)</sup>

1) E. Wiedemann (Wied. Ann. 5. p. 517. 1878) macht auf die Bedeutung des Quecksilberspectrums für optische Untersuchungen aufmerksam. Er erhielt die Hg-Linien in einem Geisslerrohr, welches neben verdünntem Wasserstoff etwas Hg enthielt; erhitzt man das Rohr während des Durchganges der Entladung, so verschwinden die H-Linien, die Hg-Linien treten hervor. Eine Quecksilberlichtbogenlampe hat Way schon im Jahre 1865 construirt (Dingler's Polytechn. Journ. 157. p. 399. 1860 und l. c. 159. p. 46. 1861). Bei derselben floss Hg aus einer engen Trichteröffnung in ein weiteres Gefäß mit Hg (Strahllänge etwa 2,5—6 cm). Verband man das Hg im Trichter und in der Schale mit je einem Pol einer Bunsen'schen Batterie, so entstand an Stelle des Strahles ein glänzender Lichtbogen. Um den Materialverbrauch einzuschränken, wurde der Strahl mit einem Glaszylinder umgeben. Interessant ist es, welche Erwartungen man s. Z. an diese Lampe für electriche Beleuchtungszwecke knüpfte — vor Construction der selbst regulirenden Kohlenbogenlampen. Die von mir construirte Lampe, welche keinerlei Regulirung erfordert und Materialverbrauch (damit Luftverschlechterung durch Hg-Dämpfe) absolut ausschliesst, wird von Dr. R. Muencke, Berlin NW., Louisenstr. 22, geliefert. Desgleichen eine für viele Zwecke praktische Modificirung derselben durch Prof. Lummer.

1. Ich versuchte zunächst die electromotorische Gegenkraft des Hg-Bogens und den in ihm vorhandenen Leitungswiderstand zu trennen und zwar nach der Edlund'schen Methode der Spannungsmessung bei verschiedenen Längen. Hierzu diente der in Fig. 1 skizzierte Apparat. Das  $\Pi$ -förmige Glasrohr  $H$  von ca. 1,5 cm Durchmesser hatte einen kurzen



Fig. 1.

und einen langen Schenkel. Der kurze enthielt die unbewegliche Quecksilberelektrode; die Zuleitung zu derselben fand durch einen eingeschmolzenen, auch aussen von Quecksilber umgebenen Platinstift  $p_1$  statt, wie bei der oben erwähnten Lampe. Der andere besass etwa ein Meter Länge und war unten an ein dünneres Glasrohr  $g$  angeschmolzen; das  $\Pi$ -förmige Rohr, welches durch den Ansatz  $v$  an der Biegung mit der Luftpumpe communicirte, wurde in das Blechgefäß  $B$  eingesetzt, sodass der lange Schenkel sich in dem bei  $n$  in einen kleinen Ansatz von  $B$  eingekitteten weiten Glasrohr  $G$  befand, während das Fortsatzrohr  $g$  einen Gummistopfen durchsetzte, der das Rohr  $G$  verschloss.  $B$  und  $G$  dienten dazu, die ganze Strecke, über welche der Lichtbogen sich ausdehnen sollte, durch Wasser kühlen zu können. Nachdem  $H$  in den Kühlapparat eingesetzt ist, wird  $g$  nach oben gebogen und mittels Gummischlauch mit dem T-Stück  $T$  verbunden, welches, in der Mitte kugelförmig erweitert, am Ende  $h$  einen Glasrohr trägt; an das T-Stück schliesst sich weiter

ein langer Gummischlauch, der am anderen Ende in das Glasgefäß  $Q$  mündet.  $Q$  wird mit Quecksilber gefüllt, in dasselbe taucht ein Platindraht  $p_2$  als Stromzuführung. Durch die Biegung von  $g$  ist erreicht, dass Luftblasen, welche durch den Schlauch eindringen, nicht nach  $H$  gelangen können; sie sammeln sich in  $T$  und können, wenn der Quetschhahn  $q$  geschlossen wird, mittels Heben von  $Q$  durch  $h$  entfernt werden. Bei geschlossenem  $h$  und geöffnetem  $q$  kann leicht die einmalige Füllung des kurzen Schenkels von  $H$  vorgenommen und dann das Niveau im langen nach Belieben regulirt werden.

Das Wasserreservoir *B* umschloss das Lichtbogenrohr sehr eng, sodass das Wasser in *B* und *G* bald ins Kochen gerieth; erst dann liessen sich zuverlässige Beobachtungen bei langem Bogen machen. Als Stromquelle diente die Leitung der städtischen Electricitätswerke mit 105—110 Volt. Hierbei ergab sich folgendes:

a) Zwischen 5 und 9 Amp. ist das Gefälle zwischen den Electroden bei ruhigem Bogen von der Stromintensität unabhängig; je länger der Bogen wird, desto weniger darf man sich der unteren Grenze der Stromintensität nähern, ohne ein plötzliches Verlöschen befürchten zu müssen.

b) Geht man bei brennendem Bogen mit der beweglichen Electrode langsam herab, so kann man den bis zum unteren Rand des Blechgefässes bereits über 10 cm langen Bogen noch bequem um 60 cm verlängern, wenn gleichzeitig durch passendes Ausschalten von Widerstand die Stromintensität genügend hoch gehalten wird. Der Anblick der langen Lichtsäule ist prächtig und eignet sich sehr zur Demonstration; für diesen Zweck hätte man das Gefäss *B* aus Glas zu wählen, sodass der ganze  $\frac{3}{4}$  m lange Bogen überblickt werden kann. Wurde die Stromstärke auf 6,5—6,6 Amp. gehalten, so ergab sich:

Bei kürzestem Bogen (bewegliche Electrode am unteren Rand des Blechgefässes)	21,3 Volt	<i>A</i>
Bei Verlängerung um 20 cm	34,6	13,3
" " 40	48,2	13,6
" " 60	61,6	13,4

Einer Verlängerung um 60 cm entspricht eine Spannungszunahme von 40,3 Volt; auf je 1 cm Bogenlänge entfällt eine Spannung von 0,67 Volt. Diese Zahl ist auffallend klein; in guter Uebereinstimmung geben Luggin<sup>1)</sup> und Lecher<sup>2)</sup> folgende Werthe für die Spannungszunahme pro 1 mm bei verschiedenen Electroden an:

	C	Pt	Fe
Mittelwerth:	4,3 Volt	4,1 Volt	4,8 Volt

1) Luggin, Wien. Ber. **96**. (2) p. 759. 1887.

2) Lecher, Wied. Ann. **33**. p. 625 ff. 1888.

Die Zahlen, bei vergleichbaren Stromstärken erhalten, sind etwa 70mal grösser, als die für Hg beobachteten. Freilich dürften sich im Vacuum, wo die Electrodenämpfe nicht durch zuströmende kalte Gase beträchtlich gekühlt werden, wesentlich andere Verhältnisse ergeben. So beschreibt Stenger<sup>1)</sup> bei Kohlenelectroden eine, wenn auch nur momentane, so doch periodisch wiederkehrende Verlängerung des Bogens bis auf 3 cm. Dieselbe war freilich durch Druckzunahme in dem anfänglich evacuirten Raume bedingt; aber die Plötzlichkeit der Erscheinung deutet auf ein explosionsartiges Hervorbrechen stark erhitzter, wohl dissociirter Gase hin, die ebenso schnell sich wieder condensiren und hierbei gewiss keine Abkühlung der Bogengase herbeiführen. In der Stenger'schen Arbeit fehlt nun eine Angabe über die electromotorische Kraft der Stromquelle; meiner Erinnerung nach lieferte die damals benutzte Gramme'sche Maschine höchstens 65 Volt. Rechnen wir selbst diesen ganzen Betrag auf das Gefälle im Bogen, so erhalten wir höchstens 2,2 Volt für das Millimeter, eine Zahl, die, obwohl nur eine gewiss recht hohe obere Grenze, doch nur halb so gross ist, als die von Luggin und Lecher gefundenen.<sup>2)</sup>

Unser Werth von 0,67 Volt pro Centimeter ist aber noch auffälliger, wenn wir uns erinnern, dass J. J. Thomson<sup>3)</sup> für stark erhitzten Hg-Dampf ein kaum wahrnehmbares Leitungsvermögen angiebt. Freilich befindet sich der Hg-Dampf im Lichtbogen sicher auf einer viel höheren Temperatur (vgl. u.), möglicherweise trotz seiner aus gastheoretischen Ueberlegung

1) Stenger, Wied. Ann. 25. p. 41. 1885.

2) In der citirten Arbeit macht Lecher übrigens eine weitere Mittheilung, wonach er in dem 2,5 mm langen Bogen mit einer Kohlensonde kein Potentialgefälle nachweisen konnte. In Berührung mit der Kathode zeigte die Sonde ein Potential von 46 Volt an, entsprechend der ganzen Potentialdifferenz des Bogens, dessen Anode zur Erde abgeleitet war; von der Kathode entfernt aber zeigte die Sonde, durch die ganze Länge des Bogens geführt, dauernd das Potential 36. Aber Lecher selbst hegt Bedenken gegen seinen Versuch und hält das Resultat nur für provisorisch.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 29. p. 358 u. 441. 1890; Quecksilberdampf gab nur eine „very small deflexion indeed; much smaller even than air“.

erschlossenen Einatomigkeit<sup>1)</sup> in einem anderen Dissociationszustande, als bei einfacher Erwärmung. In der That gibt Grove<sup>2)</sup> folgende Reihenfolge der Metalle, bei welcher die zuerst genannten den längsten und hellsten Lichtbogen liefern: K, Na, Zn, Hg, Fe, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Pt. Da in dem Lichtbogen im Vacuumrohr das Hg sich als guter Leiter zeigt, könnte man annehmen, dass sich mit demselben eine Idee ausführen lässt, die Hittorf<sup>3)</sup> für den Kaliumdampf ausgesprochen hat, dass nämlich „eine genaue Zurückführung seines Widerstandes auf die üblichen Einheiten keine Schwierigkeiten bieten wird, sobald eine Methode, ihn von bestimmter constanter Beschaffenheit zu erhalten, gefunden ist“.

In der That könnte man hier sagen: Bei einer Stromstärke von 6,5 Amp. zeigte der Hg-Dampf, welcher ein Rohr von 1,5 cm Durchmesser erfüllte, auf eine Länge von 1 cm ein Potentialgefälle von 0,67 Volt; sein specifischer Widerstand  $s$  bezogen auf Quecksilber von 0° berechnet sich demnach aus

$$\frac{0,01}{7,5^2 \pi} s = \frac{0,67}{6,5}$$

zu ca. 1800, mithin das Leitvermögen  $k = 6 \cdot 10^{-4}$ , das wäre etwa achtmal so gross als dasjenige der bestleitenden Schwefelsäurelösung. Aber diese Rechnung ist völlig unzulässig. Zunächst ist schon oben darauf hingewiesen, dass die Spannung in ziemlich weiten Grenzen von der Stromintensität unabhängig ist, dass also jedenfalls innerhalb derselben der „Widerstand“ umgekehrt proportional der Stromintensität ist, wie es Hittorf und spätere Forscher für die verdünnten Gase in Geissler'schen Röhren gefunden haben. Es scheint, als ob auch hier, ganz im Sinne des Hertz'schen<sup>4)</sup> Modells, jede den Gasraum durchsetzende Electricitätsmenge sich ihre eigene Bahn schüfe — vermuthlich durch geeignete Dissociation bisher noch nicht in Anspruch genommener oder gar von ihr erst erzeugter

1) L. Boltzmann (Wied. Ann. 13. p. 544. 1881) erinnert, „dass schon wegen der Gasspectra die Atome, z. B. die Hg-Atome, keine wirklichen materiellen Punkte sein können, sondern noch weiter zusammengesetzt sein müssen.“

2) Grove, Phil. Mag. (3) 16. p. 480. 1840.

3) Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 438. 1874.

4) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 797. 1883.

Gasmassen. Weiter ist aber die oben gegebene Zahl für die Spannungszunahme pro Centimeter durchaus nicht besonders charakteristisch. Es lassen sich je nach den Umständen auch andere erhalten.

2. Die zuletzt angeführte Erscheinung hat ihren Grund in der, wie sich weiter unten zeigen wird, sehr hohen Temperatur, welche der leitende Dampf besitzt, in Verbindung mit der geringen Wärmecapacität der kleinen in Betracht kommenden Mengen, die durch die Temperatur der Umgebung bedeutend beeinflusst wird. Ich führte schon an, dass die Messungen in dem bisher besprochenen Apparat erst dann gleichmässige Resultate lieferten, als die ganze umgebende Wassermenge beständig kochte, also ein stationärer Zustand erreicht war. Ich habe versucht, auch für andere Verhältnisse Zahlen zu erhalten. Zu diesem Zweck dienten ähnliche Apparate, wie der in Fig. 1 skizzirte, bei denen aber der längere Schenkel nur etwa 15 cm maass und der ganze Apparat bis zu dem Ansatzrohr *g*, das entsprechend verlängert war, sich in einer geräumigen, mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllten Glasglocke befand.

Der erste dieser Apparate hatte den gleichen Querschnitt wie vorher (1,5 cm Durchmesser); in denselben waren zwei Platinsonden eingeführt (Drahtdicke 1 mm), welche voneinander um 4 cm abstanden. Für das Gefälle pro 10 cm ergab sich zunächst, ohne Zuhülfenahme der Sonden, der Werth von 9,4 Volt bei 20—30° und von 8,9 Volt bei 40—50° Temperatur des Wasserbades; die Versuche wurden nicht ausgedehnt, da sie recht schwankende Resultate gaben; die Temperatur des Bades änderte sich fortwährend. Zwischen den Sonden wurden noch bedeutend schwankendere Werthe erhalten; als Mittelwerth bei 40—50° ergab sich etwa 3 Volt pro 4 cm, also ca. 0,75 Volt pro Centimeter. Sehr constante Werthe dagegen lieferten die Messungen zwischen einer Sonde und einer etwa 1 cm entfernten Quecksilberelectrode; die Werthe betrugen zwischen Sonde und Anode 8,2 Volt, zwischen Sonde und Kathode 6,2 Volt, also nach Abzug der 0,75 Volt für das Gefälle in der Strombahn etwa

7,4 Volt an der Anode  
5,4 „ „ „ Kathode



Dieses Resultat steht mit den am Kohlenbogen ermittelten in Einklang, insofern z. B. Luggin<sup>1)</sup> auch zwischen Bogenanfang und Anode mittels Sonde eine grössere Spannung fand, als zwischen Bogenende und Kathode; freilich liegen die bei Stromstärken zwischen 3 und 20 Amp. gemessenen Werthe erheblich weiter auseinander; sie sind entsprechend 33,7 und 8,7 Volt. Lecher gibt (l. c.) für dieselben Grössen die Werthe 36 und 10 Volt an. Dagegen bemerkt er (l. c. p. 630), dass er bei Platin, Eisen, Silber oder Kupfer keine einseitige Potentialdifferenz gefunden habe wie im Kohlenbogen. „Das Potential des inneren Lichtbogens liegt ziemlich in der Mitte zwischen den Potentialen der beiden Electroden.“ Das Quecksilber würde sich hiernach auch von den übrigen Metallen kaum merklich unterscheiden.

Die Feststellung dieser Thatsache hat eine gewisse Bedeutung.

Bei der Glimmentladung findet sich das höhere Gefälle an der Kathode, bei der Bogenentladung an der Anode.<sup>2)</sup> Die Glimmentladung beobachten wir in den Gasen, die Bogenentladung in Metaldämpfen. Nur im Quecksilberdampf sind bisher beide Entladungsformen beobachtet worden. E. Wiedemann<sup>3)</sup> bemerkt, „dass das Quecksilber sich leichter mit der positiven Electricität ladet, als mit der negativen“. Und Warburg<sup>4)</sup> findet im Quecksilberdampf bei Glimmentladung ein Kathodengefälle von der gleichen Grössenordnung wie im Stickstoff. Es zeigt sich, dass der Gegensatz zwischen dem Verhalten der Anode und Kathode nur von der Entladungsform, nicht von dem Material der Gas- bez. Dampfstrecke abhängt. Zu bemerken ist allerdings, dass Hittorf<sup>5)</sup> gezeigt hat, dass bei höheren Drucken auch im Stickstoff die Anode heisser wird als die Kathode, ohne dass von einer Bogenentladung

1) Luggin, Beibl. 15. p. 662. 1891.

2) Dementsprechend ist bei dieser auch die Wärmeentwicklung an der Anode grösser, selbstverständlich auch beim Quecksilberbogen; die gegentheilige Bemerkung in meiner früheren Mittheilung (l. c.) ist irrtümlich.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 524. 1878.

4) Warburg, Wied. Ann. 40. p. 10. 1890.

5) Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 101. 1884.

gesprochen werden kann. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen mit evacuirbaren Gefässen gemacht, in welchen einer festen Stahlelectrode eine bewegliche Quecksilberelectrode gegenüberstand; hierbei ist es leicht, bei genügend hohen Spannungen und gleichzeitig genügend starker Electricitätszufuhr alle Uebergänge von Glimmentladung in Gasen zu solchen in Hg-Dampf und weiter in bogenartige Entladungen verschiedenster Form herbeizuführen. Eine Besprechung dieser Versuche behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Ob die Messungen dadurch beeinflusst sind, dass bei meinen Versuchen die Sonde aus einem andern Material (Pt) bestand, als die Electrode (Hg), vermag ich nicht zu entscheiden; die Summe der Werthe, 12,8 Volt, für die gesammte „electromotorische Gegenkraft“ stimmt ausgezeichnet mit meinen gesammten sonstigen Messungen; in dieser Summe kann aber die Fälschung der einzelnen Werthe aufgehoben sein.

Dass die Messungen zwischen Sonde und Electrode so gut untereinander übereinstimmende Werthe liefern, erkläre ich mir dadurch, dass unmittelbar über den grossen Electroden die Verhältnisse des Dampfes von äusseren Einflüssen ziemlich unabhängig sind. Daher rührt es wohl auch, dass die Spannung an den Lampenelectroden, die nur sehr wenig voneinander entfernt sind, von der Temperatur des Wasserbades unabhängig ist. So fand ich bei einer Lampe

Temp. des Bades	25°	70°	100° (dauernd kochend)
Stromstärke	Spannung in Volt		
6,3 Amp.	15,1	14,9	15,1
5,3	15,5	15,1	15,1
4	15,7	15,7	15,1
6,3	15,2	15,0	15,5
Mittel	15,4	15,2	15,2

Freilich fällt bei dem kurzen Abstand auch der Spannungsverlust auf der Bogenlänge gegenüber den Potentialsprüngen an den Electroden (Summe 12,8 Volt) nur wenig ins Gewicht.

Bei einem zweiten Apparat hatte der längere Schenkel (15 cm lang) einen Durchmesser von 3 cm im Lichten. Hier

fand ich aus Verschiebung der beweglichen Electrode um 10 cm für das Gefälle pro 1 cm folgende Werthe:

Temp. des Wasserbades	20—30°	60—70°	80—90°
Spannungsverlust pro 1 cm	0,65	0,44	0,36

Auch hier zeigt sich die Abnahme des Spannungsverlustes auf der Bogenstrecke bei wachsender Temperatur der Umgebung. Die bedeutend niedrigeren Werthe erkläre ich mir dadurch, dass in der Rohraxe und ihrer nächsten Umgebung eine höhere Temperatur herrschen konnte als in dem weniger weiten Rohr der früheren Versuche. Die Gegenprobe mit einer bedeutend engeren Röhre schlug fehl; der längere Schenkel besass jetzt nur einen lichten Durchmesser von 0,75 cm. Eine einzige Messung ergab bei einer Verschiebung von 7 cm bei etwa 4 Amp. einen Spannungsverlust von 16,8 Volt, also 2,4 Volt pro 1 cm; bei der Steigerung der Stromstärke auf 5,5 Amp. verlöschte die Lampe. An der Anode hatte sich ein feines Loch im Glas gebildet, durch welches Wasser einrang. Da schon frühere Versuche mit engen Röhren stets zu Misserfolgen geführt hatten (vergl. auch die Mittheilung über die Lampe), wurden dieselben nicht fortgesetzt. Ich habe noch eine grosse Reihe von Versuchen mit verschiedenen gestalteten Röhren angestellt; ich verzichte auf ihre Beschreibung, da sie zwar manchen hübschen Anblick, aber wenig neue Belehrung bieten. Nur einer Erscheinung in dem beschriebenen Rohr mit weitem Schenkel (3 cm Durchmesser) will ich noch gedenken. Bei Zimmertemperatur des Bades zeigten sich selbst noch bei ca. 7 Amp. Stromstärke zwei etwas verschiedene Entladungsformen. War nämlich die Anode im weiten Schenkel, so bildeten sich auf ihr im Normalzustand eine Anzahl sehr hellleuchtender Stellen, die meist bald in der Mitte zu einer hellleuchtenden, etwas gewölbten Scheibe zusammenflossen, wie bei höheren Temperaturen, das ganze Rohr erstrahlte dann in dem gewöhnlichen intensiven Licht. Zu Beginn des Versuches stellte sich dagegen bisweilen eine Entladung ein, bei der keine Stelle der Anode das intensive grünlichweisse Licht ausstrahlte, bei der vielmehr ein mattgraues, die ganze Röhre gleichmässig füllendes Licht unmittelbar von der ganzen Anoden-

fläche ausging. Bei dieser Entladung waren die rothen Linien des Hg-Spectrums besonders gut wahrnehmbar; gleichzeitig erhielt man eine etwas grössere Spannungsdifferenz, welche bei der grossen verfügbaren electromotorischen Kraft (105 bis 110 Volt) aber eine nennenswerthe Aenderung der Stromintensität nicht hervorrief. So beobachtete ich bei etwa 6,5 Amp.

	1	2	3	4
Spannung bei kurzem Bogen	17,9 Volt	17,7 Volt	17,4 Volt	18,0 Volt
Spannung bei um 10 cm verlängerten Bogen	26,0	24,1	23,8	24,6
Spannungsverlust auf 10 cm	8,1	6,4	6,4	6,6

Zwischen 1 und 2 ging die zuletzt beschriebene Entladungserscheinung in die normale über. Die erstere entspricht einer tieferen Temperatur der Anode, während im Kohlenbogen durch Kühlung der Electroden eine Abnahme der Spannung erzielt wird.<sup>1)</sup>

Zum Schluss dieses Abschnittes, in welchem gezeigt werden sollte, weshalb wir von einem eigentlichen Widerstand, im Ohm'schen Sinne, beim Quecksilberlichtbogen nicht sprechen können, sei vorläufig noch bemerkt, dass die Entladung sich als discontinuirlich erweist, wie Lecher (l. c.) es für Fe und Pt nachgewiesen hat.

3. Die Temperatur erreicht, wie schon oben angedeutet wurde, im Quecksilberlichtbogen eine ausserordentliche Höhe. Zu meinem Erstaunen sah ich, dass in dem beschriebenen Sondenrohr die Platindrähte, welche ursprünglich das ganze Rohr senkrecht zur Axe durchsetzt hatten, bis an die Rohraxen je zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen waren. Ich vermuthete zunächst, dass sich ein Platinamalgam gebildet hätte. Aber bei stärkstem Glühen der Kügelchen auf einer Chamotteplatte, das schliesslich bis zum Schmelzen<sup>2)</sup> mittelst

1) Lecher, Wied. Ann. **33**. p. 625. 1888. Die mit Metallen angestellten Versuche gaben keine entscheidenden Resultate.

2) Bei einer so kleinen geschmolzenen Platinmasse (0,148 g) beobachtete man im Augenblick des Erstarrens ein plötzliches kurzes, sehr helles Aufleuchten des Platins, vermuthlich in Folge der freiwerdenden Schmelzwärme. Bei den Versuchen, das schmelzende Platin zur Herstellung einer Lichteinheit zu verwerthen, sind ähnliche Beobachtungen nicht gemacht worden.

des Knallgasgebläses fortgesetzt wurde, konnte nicht der geringste Gewichtsverlust wahrgenommen werden.

Um einigen Aufschluss über die Temperaturverhältnisse im Hg-Lichtbogen zu erhalten, verlängerte ich den 15 cm langen Schenkel des oben (S. 78) beschriebenen Rohres von 1,5 cm Durchmesser nach oben um ein beträchtliches Stück (Fig. 2). In die Kuppe *k* war ein Platindraht eingeschmolzen, welcher im Innern ein Thermometer trug, dessen Gefäß sich etwa 5 cm unterhalb der Biegung befand.<sup>1)</sup>

Das Thermometer war eines der im Handel erhältlichen für sehr hohe Temperaturen bestimmten. Es ist nach Angabe des Fabrikanten aus Jenenser Glas Nr. 59<sup>III</sup> hergestellt (dieses Glas erweicht erst bei Temperaturen über 600°), und über dem Quecksilber mit trockner Kohlensäure von 20 Atmosphärendruck (bei welcher Temperatur?) gefüllt. Die Theilung von 5 zu 5° erstreckte sich von 100 bis 550°, unterhalb 100° ist die Capillare etwas erweitert. Temperaturablesungen wurden gemacht, a) wenn das Thermometergefäß völlig von einer Electrode umschlossen war, b) wenn es eine der Electroden eben an der Oberfläche berührte, c) wenn es sich etwa 0,5 mm, und d) wenn es sich etwa 5 cm über einer Electrode befand. Durch Wechsel der Stromrichtung und Reguliren des Niveaus im Thermometerschenkel konnten alle Beobachtungen bei unveränderter Stellung des Thermometers im Glasrohr gemacht werden. Die Temperatur des umgebenden Wasserbades betrug 60–70° C.

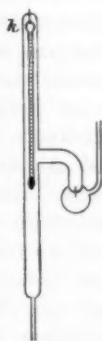


Fig. 2.

Stromstärke	In	an	0,5 mm über	5 cm über	In	an	0,5 mm über	5 cm über
	der Anode				der Kathode			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
4 Amp.	<100°	285	—	400	<100°	270	—	375
5,5 Amp.	<100	345	515	465 470	<100	—	380	490

1) Thermometer im Geisslerrohre kommen schon bei E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 775. 1883 u. Hittorff, Wied. Ann. 21. p. 128. 1884 vor; Gradangaben werden von beiden Autoren nicht gemacht.

Nach Ausführung dieser Bestimmungen sprang das Thermometer, als es durch Berührung mit der Anode plötzlich zu schnell abgekühlt wurde; ich hielt es nicht für nöthig, die Versuche mit einem neuen Apparat zu wiederholen. Es wird völlig von dem Messapparat abhängen, welche Temperatur man abliest. Der Umstand, dass die Platinsonden (S. 82) bis zur Mitte des Rohres zusammengeschmolzen waren, beweist, dass die Energie des die Entladung führenden Hg-Dampfes in der Rohraxe<sup>1)</sup> so gross ist, dass ein dünner Platindraht dort zum Schmelzen gebracht werden kann.

Dagegen werden die Wände des Glasrohres selbst ohne Wasserkühlung nicht sehr hoch erhitzt, es muss also von der Rohraxe zur Wandung ein ausserordentlich starkes Temperaturgefälle stattfinden. Ueber die Temperaturvertheilung in verticaler Richtung geben die Thermometerangaben genügende Auskunft. Die höchste Temperatur herrscht unmittelbar über der Anode, von hier aus nimmt sie gegen die Kathode hin nicht allzuschnell ab. Das Quecksilber wenige Millimeter unterhalb sowohl der Kathode als auch der Anode hat eine sehr niedrige Temperatur, wohl bestimmt durch die Temperatur des Bades; ja die blossе Berührung des Thermometergefässes mit der flüssigen Electrodensubstanz genügt, um selbst unmittelbar an der Anode die Angabe des Thermometers unter diejenige im Bogen (*d*) herunterzudrücken.

Die hohe Temperatur im Lichtbogen zwischen Electroden aus einem Material, dessen Siedepunkt so tief liegt, ist keine ganz neue Erscheinung. So bemerkt Violle<sup>2)</sup>, dass in einem Lichtbogen zwischen Zn-Electroden ein dünner Kohlenstab erst dünner und dünner wird und schliesslich, auf einen Faden reducirt, hellweiss glänzt. Er hebt ausdrücklich hervor, dass also die Temperatur, welche der Kohlefaden im Bogen annimmt, bedeutend höher sei, als der Siedepunkt des Zinks (930°). Dass das Thermometer verhältnissmässig niedrigere Temperaturen anzeigt, liegt an der geringen Wärmecapacität des ausserordentlich verdünnten Dampfes. Uebrigens führen auch die

---

1) Ich nehme an, dass der Draht, in der Rohraxe am stärksten erhitzt, sich zuerst senkrecht nach unten bog und dann zusammenschmolz.

2) Violle, *Compt. rend.* 119. p. 949. 1894.

von Warburg<sup>1)</sup> kürzlich entwickelten Formeln für die Temperatur der leuchtenden Gase in Geissler'schen Röhren zu Werthen, die mit den Erscheinungen nicht in Widerspruch stehen. Warburg findet für die Temperatur der inneren Gefässwand, wenn diejenige der äusseren gleich Null gesetzt wird.

$$a) \quad u_1 = 0,0378 \frac{v i}{k' R}$$

und für die Rohrxaxe

$$b) \quad u_0 = u_1 + 0,0189 \frac{v i}{k},$$

wobei  $R$  den Radius,  $\varrho$  die Glasdicke des Rohres,  $v$  den Potentialgradienten (Gefälle in Volt/pro cm),  $i$  die Stromintensität in Ampères,  $k'$  und  $k$  das Wärmeleitungsvermögen bezogen auf cm gr sec und  $1^\circ$  Celsius im Glase und im Gas bedeutet; bei Ableitung von b) ist von der Abhängigkeit des  $k$  von der Temperatur abgesehen. Die genauere Warburg'sche Formel (l. c. 9a p. 267) kann ohne weiteres nicht verwendet werden, da für den Quecksilberdampf  $k$  nur für eine Temperatur (ca.  $200^\circ$ ) von Schleiermacher<sup>2)</sup> gemessen worden ist. Für Drucke von 3–10 mm fand Schleiermacher unabhängig vom Druck 0,041846 bei  $203^\circ$ . Nehmen wir zur Brechung  $k = 0,04185$ ,  $k' = 0,00163$ , so ergibt sich für das oben beschriebene Rohr

( $R = 0,75$  cm  $\varrho = 0,1$  cm) und  $v = 0,75$  Volt bei 6 Amp.,

$$u_1 = 14^\circ, \quad u_0 = 4600^\circ \text{ ca.}^3)$$

1) Warburg, Wied. Ann. **54**. p. 265. 1895.

2) Schleiermacher, Wied. Ann. **36**. p. 346. 1889.

3) Ich habe die Rechnung auch so ausgeführt, dass für  $k$  eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur angenommen wird. Zu dem Zwecke setzte ich in der Formel  $k_0 = (1 + \alpha t)$   $\alpha = 0,002$ , also von der Grössenordnung des für die einfachen Gase gefundenen Werthes (Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen p. 374. 1894). Für die Aussenwand setzte ich  $60^\circ$  und erhielt für die Temperatur in der Rohrxaxe nunmehr  $2460^\circ$ . Natürlich darf in unserm Falle nicht mit der Formel (9a) von Warburg (l. c.) gerechnet werden, da die Reihe nicht mehr convergirt; benutzt wurde die Formel (7), welche (l. c. p. 267) durch einen Druckfehler entstellt ist; sie lautet

$$u = \frac{\sqrt{1 + 2\alpha(u) + \alpha^2 u_1^2} - 1}{\alpha}.$$



Es finden sich also für die innere Röhrenwand Temperaturen, die nur wenig oberhalb derjenigen der äusseren liegen, obgleich für die Rohraxen ausserordentlich hohe Werthe berechnet werden. Ausser dem Umstand, dass die Abhängigkeit von  $k$  von der Temperatur vernachlässigt, der Werth für  $u_0$  also von vornherein höchstens als der Grössenordnung nach dem wahren entsprechend anzusehen ist, lässt das Ergebniss darauf schliessen, dass die Voraussetzung der Warburg'schen Rechnung — gleiche Stromdichte im Querschnitt des Rohres — in unserem Fall nicht erfüllt ist.<sup>1)</sup> Ferner trifft die Voraussetzung, welche Warburg für N und H macht, dass nämlich „das Gas durch den electricischen Strom nicht verändert wird, falls man durch Wärmeentziehung die Temperatur des Gases constant hält“, für die betrachteten Vorgänge im Quecksilberdampf kaum zu.

4. Sehr auffällig erscheint es auf den ersten Blick, dass trotz des gewaltigen Temperaturunterschiedes zwischen dem Innern des Gases und der inneren Röhrenwand, die nur sehr wenig von der Temperatur der Umgebung verschieden zu sein scheint, verhältnissmässig geringe Temperaturunterschiede des Wasserbades (vgl. p. 78 u. 81) die Grösse des Gradienten so erheblich beeinflussen. Wir haben aber zu berücksichtigen, dass wir es in unserem Falle mit einem gesättigten Dampf zu thun haben, welcher beständig in Berührung mit seiner Flüssigkeit steht; im Gegensatz zu dem Verhalten der Entladung in verdünnten Gasen wie N und H, spielt deshalb jede Temperaturerhöhung beim Quecksilberdampf eine bedeutende Rolle. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, schloss ich die oben erwähnte Quecksilberlampe in einen doppelwandigen Heizkasten ein, der durch Glimmerfenster die Vorgänge im Innern beobachten liess. Unmittelbar neben dem Glasrohr, in welchem der Bogen entstand, befand sich die Kugel eines Thermometers. Bei den gewöhnlich für die Lampe benutzten Strömen konnte die

---

1) Darauf weist auch der Umstand hin, dass der Gradient mit dem Rohrdurchmesser sehr stark veränderlich ist, während er sich bei der Glimmentladung nach Herz (Wied. Ann. 54. p. 263. 1895) viel weniger stark ändert; bei dieser findet Warburg (l. c.) viel geringere Temperaturunterschiede im ganzen Rohrquerschnitt.



Temperatur nicht weit getrieben werden, ohne zur Zerstörung der Lampe zu führen; die Zerstörung ging mit der grössten Regelmässigkeit so vor sich, dass genau an der Stelle, wo ein auf der Anode im Mittelpunkte errichtetes Loth die Glaswand traf, eine Erweichung des Glases eintrat, bis durch ein feines Loch die Luft hineinblies, wodurch der Bogen sofort verlösch. Selbst bei ca. 3 Amp. las ich im Augenblick des Verlöschens eine äussere Temperatur von nur  $165^{\circ}$  ab; die Electrodenspannung war von 15 Volt auf etwa 24 gestiegen. Die Spannung des Hg-Dampfes beträgt bei dieser Temperatur etwa 5 mm; der Quecksilberdampf scheint sich, soweit er nicht an der Leitung theilnimmt, wie ein anderes Gas zu verhalten; er verengt die Bahn des Bogens und gibt so Veranlassung zu einer viel stärkeren Erhitzung. Eine ganz ähnliche Beobachtung beschrieb ich in meiner früheren Mittheilung; war in der Lampe H von etwa 5 mm enthalten, so ging sie durch übermässige Erhitzung zu Grunde. Ich glaube zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass nur ein Theil des bei höherer Temperatur entwickelten Hg-Dampfes an der Leitung theilnimmt und dass dieser Theil eine vom gewöhnlichen Hg-Dampf wesentlich verschiedene Constitution besitzt.<sup>1)</sup> Beachtenswerth ist hierbei, dass, soweit die Messungen reichen ( $800^{\circ}$ ), der Hg-Dampf keine Unregelmässigkeit der Dampfdichte zeigt; die Veränderung bei Stromdurchgang dürfte demnach auf einer electrischen Dissociation beruhen.<sup>2)</sup>

Zu höheren Temperaturen kann man vorgeben, wenn man

---

1) Auch O. Lehmann beobachtet, dass Quecksilberdämpfe an dem in einem Recipienten übergehenden Lichtbogen zwischen Eisenelectroden eine starke Contraction bewirken. Wied. Ann. 55. p. 371. 1895.

2) Warburg, der im Hg-Dampf ein Kathodengefälle von ähnlicher Grösse, wie in N und H fand, schliesst umgekehrt: „Da aber das grosse Kathodengefälle auch in dem einatomigen Quecksilberdampf stattfindet, so müsste man eine Dissociation höherer Ordnung annehmen, bei welcher ein sogenanntes Gasatom in weitere Bestandtheile zerfiel. So lange diese Annahme nicht durch weitere Thatsachen gestützt ist, kann die Dissociationshypothese zur Erklärung des Kathodengefälles als hinreichend begründet nicht betrachtet werden.“ Ich erinnere demgegenüber an den auf p. 77 (Anm. 1) citirten Ausspruch von Boltzmann.

die Stromstärke möglichst niedrig hält; in der früheren Mittheilung gab ich an, dass man nach längerem Brennen der Lampe mit starkem Strom auch Stromstärken unterhalb eines Ampère erhalten könne. Bei Temperaturen von  $200^{\circ}$  etwa im Heizkasten brannte eine Lampe mit 0,8 Amp. bei 20 Volt Electrodenspannung; der Bogen war sehr schmal, setzte an einem festen Punkte der Anode an, während das andere Ende auf der Kathode umherirrte, wie das auch bei starken Strömen beobachtet wird; mit steigender Temperatur wuchs die Spannung an den Electroden; sie betrug bei  $275^{\circ}$  35 Volt, die Stromstärke war auf 0,6 Amp. gesunken; bei  $285^{\circ}$  wurden die Werthe sehr schwankend; ich erhielt 0,5 Amp. bei etwa 40 Volt; bei  $292^{\circ}$  verlöschte der Bogen, nachdem er sich ganz plötzlich in seiner Mitte von der Glaswand abgehoben hatte; diese Erscheinung war ganz regelmässig. Kühlte sich der Apparat ab, so liess sich erst bei  $285^{\circ}$  wieder der Bogen durch Ausschütteln herstellen; die Spannung nahm nun regelmässig ab, bis sie bei  $140^{\circ}$  noch 19 Volt betrug.

Interessantere Ergebnisse erhielt ich, als ich die Lampe im Heizkasten mit höheren Spannungen betrieb. Als Stromquelle diente ein Gleichstromtransformator, welcher die Spannung der Centrale von 100 Volt auf 700 Volt etwa transformirte, und Stromstärken bis zu 0,8 Amp. liefern konnte. In den Stromkreis konnten als Widerstände 8 oder 16 Glühlampen (100 Volt, 16 Kerzen) oder verschieden lange Säulen einer Jodcadmiumlösung in Amylalkohol (Widerstand pro Centimeter etwa 5000 Ohm) aufgenommen werden. Die Erscheinungen verliefen sehr regelmässig; ich begnüge mich mit der Beschreibung einer Versuchsreihe, bei welcher 16 Glühlampen als Widerstand aufgenommen waren. Bei gewöhnlicher Temperatur liess sich selbst durch den Funken, welcher beim Neigen und Aufrichten des Apparates zwischen den in Contact gewesenen Hg-Electroden bildet (Vorcontact), keine Entladung einleiten. Erst oberhalb  $180^{\circ}$  tritt plötzlich eine Glimmentladung ein, welche anfangs von der Anode in dünnem graugrünlichen Band ausgeht und senkrecht über der Kathode an der Glaswand bei *F* (Fig. 3) endet ( $i = 0,1$  Milliamp. ca.); mit steigender Temperatur bedeckt sich die Anode mit einer grünlichen Lichthaut, auch die bisher dunkle Kathode beginnt

zu glimmen; bei etwa  $150^\circ$  hat sich an Stelle von  $F$  (Fig. 3) eine Lichtscheibe gebildet, welche mit wachsender Temperatur langsam gegen die Kathode herabsinkt. Das Glimmen dehnt sich über die ganze Kathode aus. Die ganze Erscheinung gewinnt an Helligkeit; bei  $180^\circ$  geht von der Anode (Fig. 4) ein tiefgrünes Licht aus, welches sehr zarte, an der unteren Rohrwand anliegende, keineswegs den Rohrquerschnitt erfüllende Schichten bildet.  $195^\circ$ : Die Schichten schieben sich langsam vorwärts, als ob sie mit der aus  $F$  (Fig. 3) entstandenen leuchtenden Schicht, die nunmehr auf der Kathode ruht, in Verbindung treten wollen.  $210^\circ$ : Wenn die Schichten die leuchtende Schicht fast berühren, ändert sich plötzlich die Erscheinung; die Schichten verschwinden; von einem kleinen Fleck der Anode geht ein grünlichweisses Lichtband aus, welches entweder in einem beweglichen Punkt auf der Ka-

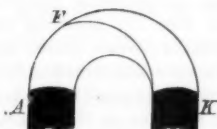


Fig. 3.

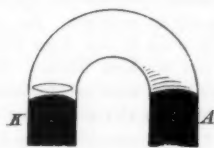


Fig. 4.

thode endet, oder in einer ziemlich dicken, mit weissem Licht hell leuchtenden Schicht, welche die ganze Kathode bedeckt. Beide Entladungsarten, die sich wesentlich durch die Vorgänge an der Kathode unterscheiden, schlagen häufig ineinander über. Die erstere Form, welche an den Lichtbogen erinnert und Stromstärken von 100—150 Milliamp. entspricht (die vorgeschalteten Glühlampen beginnen zu glühen), ist sehr wenig stabil, lässt sich aber durch „Vorcontact“ (vgl. p. 88) stets herstellen, die Spannung an den Electroden kann *höchstens* 40 Volt betragen; bei der anderen lässt sich eine Stromstärke von 70 Milliamp. bei 210 Volt Electrodenspannung ablesen. Höchst interessant ist jetzt das spectrale Verhalten: während bei den vorhergehenden Stadien das Spectrum immer nur die Hauptlinien des Quecksilbers zeigt — anfangs so schwach, dass sie farblos grau erscheinen —, liefert jetzt die helle weisse Schicht über der Kathode ein continuirliches Spec-

trum, wie es unter ähnlichen Verhältnissen Warburg<sup>1)</sup> beobachtet hat.

Wird die Temperatur weiter gesteigert, so wechseln beide Entladungsformen regelmässiger; die bogenähnliche zeigt eine Stromstärke von 120 Milliamp. bei ca. 19 Volt Spannung, die andere 80 Milliamp. bei 210 Volt; erstere dauert im allgemeinen kürzer an als letztere; erst zwischen 240 und 250° beginnt die Bogenentladung zu überwiegen, obgleich die Electroden spannung (35 Volt bei 0,12 Amp.) etwas höher liegt, während die andere Entladung unverändert geblieben ist. Uebrigens kann man durch Aenderung des äusseren Widerstandes die Verhältnisse beeinflussen; durch Vergrössern des-

1) Warburg, Wied. Ann. 40. p. 14. 1890. Warburg beobachtete das continuirliche Spectrum bei der von ihm beschriebenen Glimmentladung (Stromintensität  $< 0,7$  Milliamp.) im *positiven* Licht, während das negative Glimmlicht, ebenso wie die Lichthaut auf der Anode das Linienspectrum zeigten. Ich bemerkte das continuirliche Spectrum gelegentlich auch in der ganz dünnen Schicht über der Anode in der Hg-Lampe bei starkem Strom. Von besonderem Interesse schien mir der Nachweis, dass man es hier wirklich mit einem continuirlichen Spectrum und nicht etwa mit einem der von Eder und Valenta (Wied. Ann. 55. p. 479. 1895) beobachteten und gemessenen Spectren zu thun hatte. Die Anwendung genügend starker Dispersion liess zunächst constatiren, dass das beobachtete Spectrum nicht das von Eder und Valenta gemessene ausserordentlich reiche Linienspectrum ist. Von dem Bandenspectrum, welches diese Forscher beschreiben, unterscheidet es sich durch seine Lage; es erstreckt sich nämlich von der grünen Hg-Linie (5461 Å.-E.) bis zur blauen (4359 Å.-E.), während das Bandenspectrum von 4517 Å.-E. nach kürzeren Wellenlängen fortgeht. Das hier beobachtete, auf ein verhältnissmässig kleines Gebiet beschränkte continuirliche Spectrum füllt in eigenartiger Weise eine Lücke aus. Lockyer und Roberts haben bei allen von ihnen untersuchten Metaldämpfen eine continuirliche Absorption in gewissen Theilen des sichtbaren Spectrums gefunden, ausser beim Quecksilber; sie untersuchten Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, K, Na, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Zn. Nur beim Hg fand sich keine Absorption. Die Absorption des Ag findet bei der niedrigsten Beobachtungstemperatur im Blau und Grün statt, also dort, wo das Hg ein continuirliches Spectrum liefert. Lockyer fand ferner (Kayser, Spectralanalyse p. 155. 1883), dass „bei gesteigerter Temperatur dann ein kannelirtes Spectrum erscheint, welches bei höchster Temperatur, welche aber nicht für alle Metalle erreicht werden konnte, in ein Linienspectrum übergang“. Beim Hg scheint schon für das continuirliche Spectrum die Temperatur so hoch zu liegen, dass dasselbe nicht als Absorptions-, sondern als Emissionsspectrum zur Beobachtung kommt.

selben (Einschalten von 5 oder 10 cm der Jodcadmiumlösung) wird die zweite Entladungsart, durch Verkleinern (8 Glühlampen oder zweimal 8 Glühlampen nebeneinander) die Bogenentladung erzwungen. Bei der Abkühlung ohne Stromunterbrechung treten die nämlichen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf, doch unterbleibt häufig die bei  $180^\circ$  beschriebene Schichtenbildung; unter Umständen findet der Wechsel zwischen der nunmehr als Glimmentladung charakterisirten und der Bogenentladung bis herab zu  $160^\circ$  statt, während die Glimmentladung selbst, freilich nur schwach leuchtend, sich bis zu Temperaturen des Heizkastens unter  $100^\circ$  erhalten kann.

5. In der Einleitung wies ich darauf hin, dass meine Erwartung, im Quecksilberlichtbogen möglichst einfache Verhältnisse zu finden, getäuscht wurde. Es zeigt sich nämlich, dass die Entladung eine discontinuirliche ist; das Quecksilber schliesst sich dem Fe und Pt an, für welche Metalle Lecher<sup>1)</sup> die Discontinuität der Bogenentladung nachwies, während Cu, Ag und C einen continuirlichen Bogen zu Stande kommen liessen. Mit dem rotirenden Spiegel sah ich nur am Rande des Quecksilberlichtbogens Anzeichen der Discontinuität; sehr deutlich verräth sich dieselbe aber, sobald man neben den durch Accumulatoren gespeisten Lichtbogen einen Condensator nebst Telephon schaltet. Das Telephon ertönt andauernd sehr laut; man könnte annehmen, dass dieses Tönen durch die flüssige Natur der Electroden bedingt sei, von denen sich die Anode in wallender Bewegung findet; dem widerspricht aber der Umstand, dass unter gleichen Verhältnissen das Telephon neben einem Lichtbogen zwischen Electroden aus der flüssigen Na-K-Legirung (vgl. u.) sich während längerer Zeiträume völlig ruhig verhält. Ich habe nun untersucht, ob sich durch Herstellung von Amalgamen eine continuirliche Bogenentladung erzielen lässt. Die Versuche hatten ein negatives Ergebniss, überhaupt ist das Arbeiten mit Amalgamen in der Lampe sehr misslich. Trotzdem theile ich kurz die wesentlichsten Versuchsergebnisse mit, da eine grössere Anzahl von Physikern sich für die Hg-Lampe als Lichtquelle für optische Unter-

1) Lecher, Wied. Ann. **33**. p. 634. 1888.

suchungen interessiren und ein besonderes Gewicht auf die Erzeugung von weiteren Spectrallinien in derselben legen.<sup>1)</sup>

*K-Amalgam.* Dasselbe verhält sich ähnlich wie Na-Amalgam, für welches ich einige Beobachtungen in meiner ersten Mittheilung beschrieb. Die Stromintensität liess sich noch stärker herunterdrücken als bei Na-Amalgam, ohne dass die Lampe verlöschte; so konnte ich mit 10 Accumulatoren einen Strom von 0,3 Amp. bei 10 Volt Spannung unterhalten. Die Spannung von 10 Volt erhält sich bis zu Stromstärken von 6 Amp. Befindet sich die Lampe im Wasserbad, so überzieht sich die innere Rohrwand von der Anode aus mit einem metallischen Beschlag; commutirt man die Stromrichtung, so geht die kathodische Entladung zum Theil von dem Rande des Beschlages aus und verzehrt den Beschlag fast vollkommen. Sehr eigenthümlich erscheint es mir, dass das Kalium seine Gegenwart im Spectrum fast gar nicht verräth, während es doch die electrischen Vorgänge erheblich beeinflusst. Im Wasserbad konnte ich bis hinauf zu Stromstärken von 20 Amp. keine Kaliumlinien beobachten. Brannte die Lampe ohne Kühlung, wobei die Temperatur erheblich höher wird, so trat erst oberhalb einer Stromstärke von 5 Amp. die rothe Kaliumlinie 7680 auf und zwar an allen Stellen des Bogens sichtbar. Das Verhalten des Kaliums ist um so auffälliger, als beim Brennen der Hg-Lampen in Luft schon bei schwächeren Strömen die Na-Linien wenigstens in der Nähe der Electroden sichtbar werden — das Natrium wird von den Glaswänden geliefert, entstammt also chemischen Verbindungen.

*Ag-Amalgam.* Ich stellte durch Ausschütteln einer  $\text{AgNO}_3$ -

1) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass in der Tabelle meiner ersten Mittheilung (l. c. p. 58) einige Linien verzeichnet sind, welche sich bei prismatischer Zerlegung als sogenannte „Gespenster“ erwiesen, hervorgerufen durch einen periodischen Theilungsfehler des damals benutzten Rutherford'schen Gitters. Es sind dies die Linien 5808, 5787, 5776, 5754, 5477, 5446, 4370; man sieht, dass zu jeder der vier hellsten Hg-Linien (5790, 5769, 5461, 4359) sich zwei „Gespenster“ gesellt haben, von denen aber das zweite für 4359 mit einer wirklichen Linie (347) zusammenfällt. Von einer nochmaligen Aufzählung der beobachteten Linien, deren Zahl mit der Dauer des Brennens steigt, sehe ich nach der eingehenden Beschreibung des linienreichen Hg-Spectrums durch Eder und Valenta (l. c.) ab.

Lösung mit Hg ein 5 proc. Amalgam her. Beim Stehen scheidet sich schnell ein sehr concentrirtes Amalgam ab, das merkwürdigerweise nach unten sinkt. Genaue electrische Messungen waren nicht möglich, doch scheint die Spannung bei guter Durchmischung erheblich höher zu sein, als für reines Quecksilber. Spectral lässt sich das Silber nur an der Kathode beobachten; diese Beobachtung machte ich auch, als ich durch längeres Neigen der Lampe den einen Schenkel völlig mit dem breiigen Amalgam gefüllt hatte. Uebrigens erscheint auch an der Kathode nur eine Silberlinie (5209), freilich beim Brennen ohne Kühlung recht hell. Bei längerem Brennen verschwindet die Linie und statt ihrer treten 4476 und 4669 auf, die nach Kayser und Runge einer anderen Serie angehören.

*Sn-Amalgam.* Noch schwieriger gestalten sich die Beobachtungen an Sn-Amalgamen. Ein  $2\frac{1}{2}$  proc. Amalgam konnte an der Luftpumpe nicht von Luft befreit werden<sup>1)</sup>; es wurde deshalb eine Lampe mit Hg gefüllt und ein Stück Sn (1 Proc. des Hg-Gewichtes) kurz vor dem Ansetzen an die Luftpumpe eingebracht. Die Lösung erfolgte nur ausserordentlich langsam und wurde deshalb durch gelegentliches Entflammen des Bogens (Erhitzung des Hg) beschleunigt. Auch hier schien die Spannung nach Herstellung des Amalgames erheblich grösser zu sein als beim reinen Hg, doch sprang die Lampe alsbald. Von Sn-Linien wurde nur 4524 beobachtet.

*Cd-Amalgam.* Für eine Lampe mit Cd-Amalgam interessirte sich besonders Hr. Dr. Chappuis vom Bureau international des poids et mesures wegen der Versuche von Michelson zur Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge des Cadmiumlichtes.<sup>2)</sup> Auch Cd-Zusatz erhöht die Spannung an der Hg-Lampe; bei 5 proc. Cd schwankte die Spannung zwischen 25 und 35 Volt, das Amalgam ist keineswegs homogen. Infolge der stärkeren Erwärmung platzte die Lampe sogar im Wasserbad bei 10 Amp. Bei dieser Stromstärke beobachtet man, und zwar am besten an der *Anode* die Linien

1) Ueber die Schwierigkeit, ein Rohr zu evacuiren, das Sn enthält, klagt schon Davy, Phil. Transact. 112. p. 68 u. 73. 1822.

2) Michelson, C. R. 116. p. 790. 1893.



6740, 6437, 5086, 4800 und 4678; sie sind viel weniger hell als die Hg-Linien; 6437 ist nicht beständig und erscheint nur, wenn 5086 und 4800 heller aufleuchten. Etwas günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei verdünnterem Amalgam (1,5proc.). Die Spannung betrug zwischen 15 und 20 Volt. Beim Brennen ohne Wasserkühlung zeigten sich die genannten Cd-Linien sehr glänzend im Spectrum, doch sprangen die Lampen bei Stromstärken über 3 Ampère nach wenigen Minuten. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass man bei geeigneter Wahl der Glassorte und mässig verdünnten Amalgamen Lampen herstellen kann, die dauernd die Cd-Linien in glänzender Intensität liefern. Auf die Wasserkühlung muss man jedenfalls verzichten.

Auch mit Legierungen habe ich zu arbeiten versucht. Ich füllte zunächst eine Lampe mit Wood'schem Metall; die Lampe wurde beständig in einem Wasserbad auf 90—100° erhalten; liess man das Metall erstarren, so zersprengte es das Glas. Als Stromquelle diente ausschliesslich die Centrale mit 105 Volt Spannung; erst als der äussere Widerstand auf 5 Ohm herabgebracht war, ergab sich beim Anschütteln das Aufleuchten eines Bogens von prächtiger hellblauer Farbe, der aber durch seine Hitze das Glasgefäss zum Springen brachte. Dasselbe Schicksal ereilte mehrere Lampen. Nur bei einer einzigen gelang es mir, als ich den Strom durch einen Leydener Flaschenfunken einleitete, eine Stromintensität von etwa 2 Ampère bei einer Spannung von 55—65 Volt zu beobachten. Beim Anschütteln zerbrach auch diese Lampe sofort.

Etwas günstigere Resultate lieferten Lampen, welche mit der flüssigen Legirung von Na und K nach dem Moleculargewicht gefüllt waren. Die Lampen wurden theils von mir selbst hergestellt, theils bezog ich sie von Müller-Unkel in Braunschweig. Einige derselben sprangen beim ersten Versuch, den Strom zu erregen, andere verriethen durch die eingeschnürte Form des Bogens Spuren von Wasserstoff, den die Legirung nach dem Abschmelzen von der Pumpe freigelassen haben musste.<sup>1)</sup>

1) In einem Briefe der Firma Müller-Unkel, welche ihre lange Erfahrung mit dieser Legirung betont, findet sich die Bemerkung, „dass die Legirung nicht selten unerklärliche Launen zeigt“.



Alle Lampen sprangen nach längerem Brennen — von einer Wasserkühlung wurde aus leicht begreiflichen Gründen abgesehen. Eine Lampe, welche besonders lange benutzt werden konnte, zeigte bei Stromstärken von 2—15 Amp. Spannungen zwischen 7 und 8 Volt. Mit Accumulatoren als Stromquelle zeigt das Telephon keine Unstetigkeit des Bogens an. Bei spectraler Beobachtung ergaben sich folgende Linien:

Na		K
6161		
6155		
5896	} D	
5890		
		5832
		5813
		5802
		5783
5688		
5683		
		5360
		5341 (Doppellinie)
		5324
		5085
4980		
4499		
	4400?	
		4046

Kayser und Runge haben bedeutend mehr Linien gemessen; nur die Linie 4400 findet sich bei ihnen weder im Na- noch im K-Spectrum. Auffällig ist, dass die Hauptlinie des K bei 7680 nicht beobachtet wurde, die einzige, welche das K-Amalgam bei starkem Strom zeigte.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ.

5. Ueber die  
*Aenderung der electrischen Leitfähigkeit durch  
electrische Einflüsse; von Carl Fromme.*

Im Jahre 1890 veröffentlichte Hr. Branly<sup>1)</sup> seine ersten Versuche über die Zunahme, welche die electrische Leitfähigkeit von Metallpulvern und -Feilicht durch electrische Einwirkung erfährt. Diese Erscheinungen haben in neuerer Zeit noch wesentlich an Interesse gewonnen durch die Entdeckung des Hrn. Aschkinass<sup>2)</sup> bezüglich der Zunahme des Leitungsvermögens von Stanniolgittern durch electrische Bestrahlung. Von den Branly'schen Veröffentlichungen waren mir bis vor Kurzem nur die kleinen Mittheilungen in den *Compt. Rend.* und im *Journ. de Phys.* bekannt, und hiernach schien mir noch Vieles der Aufklärung werth. So habe ich die von Branly entdeckte Erscheinung nach den verschiedensten Richtungen verfolgt; erst nach dem Abschluss und der Ausarbeitung meiner Versuche erhielt ich Kenntniss von den ausführlichen Mittheilungen Branly's in *La Lum. électrique*. Da ich in denselben meine Resultate fast sämmtlich wiederfinde, so kann ich auf eine Veröffentlichung meiner Versuche im Ganzen verzichten und möchte im Folgenden nur einige wenige hervorheben, welche mir für die Erklärung der Thatsachen wichtig scheinen.

1. Ich habe Feilicht verschiedener Metalle zwischen Kupferelectroden benutzt, Druck wurde nicht angewendet. Das Feilicht lag im Stromkreis eines Daniell und eines Galvanometers. Die electrische Einwirkung ging von einer Holtz'schen Maschine oder von einem kleinen Inductorium aus, das mit einem Bunsen betrieben wurde. Die Wirkung der Fünkchen der Electrisirmaschine — ohne Flaschen — auf

1) E. Branly, *Compt. Rend.* **111.** p. 785. 1890; **112.** p. 90. 1891; *J. de Phys.* (3) **4.** p. 273. 1895; *Lum. él.* **40.** p. 301 u. 506. 1891. **51.** p. 526, 1893; Cf. auch A. Le Royer et P. van Berchem, *Arch. sc. phys. et nat.* **31.** p. 558. 1894; G. M. Minchin, *Beibl.* **19.** p. 519. 1895; *Phil. Mag.* (5) **37.** p. 90. 1894.

2) E. Aschkinass, *Verh. phys. Ges.* **13.** p. 103. 1894; *Wied. Ann.* **57.** p. 108. 1896; H. Haga, *Wied. Ann.* **56.** p. 571. 1895. T. Mizuno, *Phil. Mag.* (5) **40.** p. 497. 1895.

die Feilspähne wurde meist durch die Luft und aus grosser Entfernung vermittelt, wobei der Stromkreis der Feilspähne geschlossen oder geöffnet sein konnte. Im ersteren Fall ist die Wirkung aber stärker. Beim Inductionsapparat waren sowohl die kleinen Fünkchen des Primärstroms zwischen Feder und Stellschraube, als auch die Secundärfunken wirksam. Hierbei wurde vielfach die Wirkung auf grössere Entfernung durch einen Kupferdraht übertragen, welcher einerseits die eine Electrode des Feillichts berührte oder ihr nur bis auf einige Centimeter genähert wurde, andererseits die Stellschraube am Unterbrecher oder ein Ende der Secundärschule, am besten locker d. h. mit Funkenübergang, berührte oder auch den übergehenden Secundärfunken nahe lag.

2. Die Feilspähne besitzen zunächst ein Leitungsvermögen, welches merklich gleich Null ist. Durch eine electriche Wirkung der oben bezeichneten Art schnellst es augenblicklich auf einen sehr hohen Werth herauf und bleibt auf demselben constant. Durch Erschütterung sinkt es auf einen neuen, wiederum meist constanten Werth und, wenn die Erschütterung kräftig genug ist, auf Null. Eine folgende zweite Erschütterung verhält sich verschieden: sie kann eine weitere Abnahme erzeugen, aber auch wieder eine Zunahme, bei einer dritten ist es ebenso etc. War die Ablenkung des Galvanometers durch eine Erschütterung auf Null gebracht, so erreichte sie in Folge einer zweiten häufig wieder das Maximum, durch eine dritte konnte sie wieder auf Null kommen u. s. f. Dieser Versuch ist mir oft vielmal nacheinander gelungen. Aber unerlässliche Bedingung dafür, dass Erschütterungen den Strom verstärken, ist, dass nach der letzten energischen Durchschüttelung der Feilspähne, welche alle Spuren von Leitfähigkeit zerstörte, noch eine electriche Einwirkung stattgefunden hat. Dieselbe kann scheinbar, da die Galvanometernadel ihre Ruhelage nicht verlässt, ohne Erfolg; vielleicht weil sie zu schwach war, gewesen sein. Leise Erschütterungen genügen dann aber häufig, einen constanten und grossen Ausschlag hervorzubringen. Wenn dagegen wirklich gar keine electriche Einwirkung seit den letzten kräftigen Erschütterungen stattgefunden hatte, dann ist es mir auch niemals gelungen, durch Erschütterungen irgend welcher Stärke eine bemerkenswerthe

Leitfähigkeit zu erzeugen. Dieselbe Bemerkung hat Hr. Aschkinass bei seinen Stanniolgittern gemacht. Durch bloss mechanische Erschütterungen gelang es ihm nicht, eine Widerstandsabnahme derselben hervorzurufen.

3. Die Feilspähnen wurden in recht dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und der mikroskopischen Beobachtung unterworfen. Es sollte festgestellt werden, ob die Theilchen beim Eintritt der electricen Einwirkung sich bewegten. Wenn in grosser oder kleiner Entfernung Entladungen der Electrisirmaschine oder des Inductoriums erfolgten, liess sich keine Bewegung feststellen, obwohl hohe Leitfähigkeit eintrat; ebensowenig, als die electricen Wellen mittelst eines Kupferdrahts bis in unmittelbare Nähe der Feilspähne geführt wurden. Erst als dieser Draht mit ihrer einen Electrode in unmittelbare Berührung kam, geriethen die Theilchen in lebhafte Bewegung, während hier und da Fünkchen zwischen ihnen übersprangen. Die Bildung der neuen Gleichgewichtslagen geschah in sehr kurzer Zeit. Die Leitfähigkeit blieb manchmal bei recht starken Erschütterungen, welche die Theilchen in lebhafte Bewegung versetzten, noch ganz constant; dagegen bewirkte eine zarte Berührung der Spähnen, etwa mit einer Messerspitze, zwischen den Electroden oder auch an einer derselben stets einen sehr starken Rückgang der Leitfähigkeit.

4. In ein Stück Wachs wurden Zink-Feilspähnen eingeknetet und nach Rückkehr zur Zimmertemperatur Kupferdrähtchen als Electroden eingesetzt, die in zwei mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen eines Paraffinklotzes tauchten. Die Versuche mit dem Wachskörper gehen nicht so sicher, wie diejenigen mit den lockeren Feilspähnen. Es gelingt nicht immer, den ursprünglich nichtleitenden Körper durch electricen Wirkungen zu einem Leiter zu machen; andererseits kommt es auch vor, dass der Körper schon von vornherein ein hohes Leitvermögen besitzt. In beiden Fällen hilft Umkneten. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass die Vertheilung des Metalls in dem Wachs nicht so gleichmässig ist, als dass nicht einmal eine zu dünne, das andere Mal eine zu dichte Lagerung der Metalltheilchen zwischen den Electroden eintreten könnte.

Gegen Erschütterungen direkt ist die Leitfähigkeit dieses

Körpers, wenn sie durch electriche Wirkung hergestellt ist, wahrscheinlich sehr unempfindlich, dagegen sehr empfindlich gegen Temperatursteigerung. Wo Erschütterungen zu wirken schienen, da lag die eigentliche Ursache wohl nur in der durch sie hervorgerufenen Temperaturerhöhung. Während eine Glasröhre voll Feilspähne schon mit dem Bunsenbrenner erwärmt werden musste, wenn die Leitfähigkeit merklich abnehmen sollte, genügte bei dem Wachskörper häufig der genährte Finger. Anfassen mit dem Finger oder Ueberhauchen brachte die Leitfähigkeit meist auf Null. Blieb der Wachskörper darauf sich selbst überlassen, so nahm die Leitfähigkeit meist wieder zu, electriche Einwirkung beschleunigte die Zunahme.

Wie durch Beobachtung im Wasserbad festgestellt wurde, genügte eine Temperaturzunahme von  $4^{\circ}$ , um den Körper vorübergehend aus einem sehr guten Leiter zu einem Isolator zu machen. Auch nach einer grösseren Temperatursteigerung — bis um  $21^{\circ}$  — stellte sich, wenn der Körper wieder abgekühlt war, häufig von selbst wieder Leitung ein, in anderen Fällen musste eine electriche Einwirkung zu Hülfe kommen, und wieder in anderen versagte selbst diese. Es war dann nöthig, die Electroden neu einzustecken oder den Körper umzukneten.

Es schien von besonderem Werthe, festzustellen, ob bei einer erhöhten Temperatur, bei der die Leitfähigkeit des Wachskörpers auf Null reducirt war, electriche Wirkungen wieder eine Zunahme derselben herbeiführten. Wenn die Temperatursteigerung nur gering war, wie z. B. nach Berührung mit dem Finger, dann brachten electriche Einflüsse das Leitungsvermögen in der That sogleich wieder auf das Maximum. Bei etwas höherer Temperatur, die durch ein Wasserbad erzeugt wurde, zeigte sich dagegen folgende unerwartete Erscheinung. Beim Einlassen wärmeren Wassers ging das Leitungsvermögen manchmal sogleich auf Null, manchmal nahm es dagegen nur wenig ab bis zu einem constanten Werth. Im letzteren Fall stieg es nun aber nicht etwa wieder, wenn man einen Draht vom Inductorium her nach der einen Electrode des von seinem Stromkreis getrennten Wachskörpers führte, sondern es nahm nun im Gegentheil bis Null ab. Zunahme bis zum vorherigen Maximum trat darauf wieder ein, wenn der Wachskörper in seinem Stromkreis blieb, so lange er mit

dem Inductorium durch den Kupferdraht in Verbindung gesetzt war. Darauf liess sich nochmals die Leitfähigkeit auf Null bringen, wenn die Verbindung bei *geöffnetem* Stromkreis hergestellt wurde, u. s. f.

5. Auf Grund seiner Versuche ist Hr. Branly zu dem Schluss gekommen, dass die Aenderung der electricen Leitfähigkeit durch electriche Einflüsse wahrscheinlich in Folge einer Modification des zwischen den Feilspähnchen befindlichen Isolators zu Stande kommt, und dass diese Modification durch eine Art von Coërcitivkraft einige Zeit andauert. Worin dieselbe bestehen soll, wird nicht ausgeführt. Meiner Ansicht nach sprechen jedoch viele Erscheinungen zu stark zu Gunsten einer mechanischen Deutung, als dass man diese ganz bei Seite schieben dürfte.

Zunächst lassen sich alle Versuche mit lockeren Feilspähnen (Luft als Dielectricum) sehr gut rein mechanisch erklären. Unter dem Einfluss einer electricen Entladung orientiren sich die Theilchen und bilden Ketten von einer Electrode zur anderen. Zwar ist es mir, wie oben erwähnt, nicht möglich gewesen, beim Durchgang einer electricen Strahlung durch die Luft eine Bewegung der Theilchen unter dem Mikroskop wahrzunehmen; indessen kann man sich ja die Kettenbildung auch ohne Verschiebung und Drehung der ganzen Theilchen in der Weise vor sich gehend denken, dass durch die electricen Wellen kleinste Partikelchen an einer Stelle abgerissen und an einer anderen angesetzt werden, ein Vorgang, welcher im Mikroskop schon wegen der Geschwindigkeit seines Ablaufs unwahrnehmbar bleiben muss.

Man könnte gegen diese Erklärung einwenden, dass dann wohl auch durch blossе Erschütterungen eine solche günstige Lagerung der Theilchen eintreten müsste, bei welcher Leitung stattfindet. Das ist indessen sehr unwahrscheinlich wegen der Vielheit der Theilchen, d. h. der sehr grossen Zahl möglicher Unterbrechungsstellen; denn mag auch eine Reihe von Erschütterungen vielleicht die Theilchen in so günstige Lage gebracht haben, dass die Schliessung nur an einer oder einigen Stellen fehlt, so wird zwar eine folgende Erschütterung möglicherweise auch diese Schlüsse herstellen, dafür aber die Kette gleichzeitig an anderen Stellen wieder öffnen.

Electrische Einflüsse bringen die Theilchen einer Kette jedenfalls in eine sehr innige Berührung, denn es gehören oft starke Erschütterungen dazu, um die Leitfähigkeit zu vermindern oder sie gar auf Null herabzusetzen. In jenem Fall ist die Berührung der Glieder einer Kette weniger innig geworden, in diesem ist sie ganz aufgehoben. Ist dies aber nur an einer oder sehr wenigen Punkten geschehen, dann vermag man, da an den übrigen Punkten immer noch fester Zusammenhang stattfindet, durch eine folgende leichte Erschütterung die Kette wieder zu schliessen und die Leitfähigkeit herzustellen. Dagegen ist klar, dass *einseitig* wirkende mechanische Kräfte, wie Berührung der Spähnchen mit einem Fremdkörper, ihren Zusammenhang leichter und dauernd aufheben müssen.

Bei der Erklärung der Versuche mit einem festen oder halbfesten Dielectricum (Wachskörper) wäre zuerst die Frage zu beantworten, wo der anfängliche hohe Widerstand liegt, ob in der Masse des Körpers oder an den Electroden. Die Annahme eines bald kleinen, bald grossen Contactwiderstandes würde ebenfalls die Thatsache erklären, dass der Körper manchmal von vornherein ein hohes Leistungsvermögen besass, meist es erst nach electrischer Einwirkung erhielt, manchmal auch dauernd ein Isolator blieb. Um einen an den ins Wachs gesteckten Kupferelectroden vielleicht vorhandenen Contactwiderstand nach Möglichkeit zu verringern, habe ich den Strom durch Quecksilber, das sich in Vertiefungen des Wachskörpers befand, zugeleitet. Da sich hierdurch aber gar nichts in den Erscheinungen änderte, so bin ich geneigt, den Contactwiderstand als klein gegen den übrigen Widerstand des Körpers anzusehen. Die Schwierigkeit einer Erklärung ist hier jedenfalls grösser, denn eine Verschiebung oder Drehung der Metallspähnchen wird man bei einem festen Dielectricum kaum voraussetzen dürfen. Dagegen hindert nichts, anzunehmen, dass die zwischen den Metalltheilchen übergehenden Fünkchen das Dielectricum in kleinen Canälchen durchschlagen und diese mit soviel leitender Materie ausfüllen, dass ein constanter Strom Durchgang findet. Die geringe oder überhaupt fehlende Empfindlichkeit gegen Erschütterungen kann nicht auffällig erscheinen, und die grosse Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung erklärt sich durch die starke Ausdehnung des Wachses



und die daraus folgende Vergrösserung der Entfernungen zwischen den eingebetteten Metalltheilchen. Ist die Temperaturzunahme wieder rückgängig geworden, so ist auch das frühere Leitungsvermögen zurückgekehrt, falls nicht etwa durch Unregelmässigkeiten in der Ausdehnung oder durch zu hohe Erwärmung die Lagerung der Theilchen sich durchgreifend geändert hat. Die Thatsache, dass bei einer langsamen Erhöhung der Temperatur die Leitfähigkeit zuerst langsam und auf einmal plötzlich bis Null abnimmt, sowie, dass bei wieder erfolgender Abkühlung das Leitungsvermögen zuerst plötzlich bis auf einen ziemlich hohen Werth steigt und darauf langsam weiter zunimmt, stimmt mit der Anschauung überein, dass bis zu einem gewissen oberen Werthe der Entfernung die Leitfähigkeit sich umgekehrt wie die Entfernung der Theilchen ändert, dass sie aber plötzlich Null wird im Augenblick der Ueberschreitung dieser Grenze. Wenn aber das Leitungsvermögen auch bei einer geringen Zunahme der Temperatur noch nahezu ungeändert bleiben kann, so ist doch begreiflich, dass eine *schwache* electricische Einwirkung es dann zerstört, weil dieselbe hauptsächlich nur als moleculare Erschütterung wirkt, dass dagegen eine folgende *starke* Einwirkung das Maximum wieder herstellt (§ 4 a. E.). Eine ähnliche Beobachtung, bei welcher der Widerstand platinirten Glases durch verschiedene electricische Einwirkungen abwechselnd verkleinert und vergrössert wurde, theilt auch Hr. Branly mit.

Ausser der hier verfolgten Erscheinung der *Zunahme* der Leitfähigkeit durch electricische Wirkungen hat Hr. Branly und ebenso Hr. Aschkinass bei einigen Substanzen auch eine *Abnahme* derselben beobachtet. Indessen scheinen mir die Versuche hieüber noch zu wenig ausgedehnt zu sein, als dass man über die Zusammengehörigkeit beider Erscheinungen und die Nothwendigkeit, beide von derselben Grundursache abzuleiten, entscheiden könnte. Dagegen ist nach der letzten Veröffentlichung von Hrn. Aschkinass wohl als sicher anzunehmen, dass die Widerstandsabnahme der Stanniolgitter und diejenige der Feilspähne in letzter Instanz auf der gleichen Ursache beruht.

Giessen, im April 1896.



## 6. *Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz;* *von G. C. Schmidt.*

(Auszug aus der Erlanger Habilitationsschrift.)

Inhalt: I. Versuche zum Nachweis, dass die Fluorescenz eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist. II. Versuche zur Entscheidung der Frage, warum ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht. III. Prüfung der v. Lommel'schen Theorie der Fluorescenz. IV. Vergleich der mittels der v. Lommel'schen Theorie berechneten Dämpfung mit der experimentell gefundenen. V. Ergebnisse.

### I. Versuche zum Nachweis, dass die Fluorescenz eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist.

Schon aus älteren Versuchen geht hervor, dass zahlreiche Substanzen, die in den meisten Lösungsmitteln nicht fluoresciren, dies in dem einen oder andern thun, ebenso dass zahlreiche Salze im festen Zustand leuchten, bei denen dies im flüssigen oder gelösten Zustand nicht der Fall ist. E. Wiedemann und ich<sup>1)</sup> haben dieses verschiedene Verhalten vieler Körper mit der Dämpfung der einmal erregten Fluorescenzerscheinungen unter dem Einfluss der Nachbarmoleküle in Beziehung gebracht.

Da man nun annehmen muss, dass jeder absorbirte Strahl zunächst Schwingungen im Molecül hervorruft, so ist zu erwarten, dass jeder absorbirende Körper auch fluoresciren muss; wenn er dies nicht thut, so kann dies nur an der grossen Dämpfung liegen.

Zur Aufsuchung der Verhältnisse, bei denen die Dämpfung einen möglichst kleinen Werth besitzt, leiteten mich die folgenden Gesichtspunkte.

Nach E. Wiedemann<sup>2)</sup> und O. Knoblauch<sup>3)</sup> muss man die Dämpfung in zwei Theile zerlegen, nämlich a) in einen intramolecularen, der im allgemeinen nur von dem Bau des Molecüls abhängig ist, und b) einen intermolecularen, der durch die Wechselbeziehung entweder zwischen zwei Molecülen des fluorescirenden Körpers selbst oder durch die Wechselwirkung zwischen dem Molecül des fluorescirenden Körpers und dem Lösungsmittel hervorgerufen wird.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 203. 1895.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 188. 1889.

3) O. Knoblauch, Wied. Ann. **54**. p. 193. 1895.

Bei Gasen haben wir auf den freien Wegstrecken keine störenden Nachbarmoleküle; dieselben werden daher, falls nicht innerhalb des Molecüls eine sehr starke Transformation von Leuchtenergie in andere Energiearten stattfindet, bei hinreichend starker Erregung fluoresciren. Da jedoch bei den häufigen Zusammenstößen eine Störung der Lichtemission stattfindet, so beobachten wir kein Nachleuchten.

Bei Flüssigkeiten und flüssigen Lösungen tritt aus demselben Grunde keine Phosphorescenz auf. Dazu kommt, dass infolge der Wechselbeziehung zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel Störungen besonderer Art vorhanden sind, die bewirken, dass ein und dieselbe Substanz in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem anderen dagegen nicht.

Da bei „festen Lösungen“ die Zusammenstöße aufgehoben sind, so ist zu erwarten, dass ein Körper, wenn er überhaupt zur Fluorescenz gebracht werden kann, er dies am ersten in fester Lösung thun wird. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich untersucht, ob die Fluorescenzfähigkeit eine ganz allgemeine ist oder nicht.

#### Beobachtungsmethode.

Da ich meine Versuche ausschliesslich auf feste Substanzen beschränkt habe, und diese letzteren, falls sie fluoresciren, auch fast stets längere Zeit nachleuchten, so habe ich mich zum Nachweis der Luminescenz des Phosphoroskops bedient. Man hat hierdurch den grossen Vortheil, dass alles störende, an der Oberfläche diffus reflectirte Licht abgeschnitten und dadurch das Auge viel empfindlicher wird, sodass man noch schwache Leuchterscheinungen wahrnehmen kann, die man bei den directen Methoden von Stokes, v. Lommel, Hagenbach u. A. nicht mehr beobachten würde. Die Anordnung war die folgende: Die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen wurden durch eine Linse concentrirt und in das von E. Wiedemann<sup>1)</sup> construirte Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Theil undurchsichtig waren, wurde das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroskops für seitliche Beobachtung verwendet.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**. p. 453. 1883.

## Beobachtete Substanzen.

Ich habe mich zunächst auf eine grosse Körperklasse beschränkt, die bei ausnehmend grossem Absorptionsvermögen in keinem flüssigen Lösungsmittel eine Fluorescenz zeigt, nämlich auf die Anilinfarbstoffe. Dass solche Anilinfarbstoffe mit verschiedenen festen ungefärbten organischen Körpern homogene Gemische bilden, die nach meiner Meinung als feste Lösungen aufzufassen sind, hat O. Lehmann<sup>1)</sup> gezeigt. Ich habe dieselben zum grössten Theil nochmals hergestellt; ausser diesen habe ich noch eine Reihe weiterer Combinationen, von denen O. Lehmann angiebt, dass sie sich nicht mischen, dargestellt, in der Hoffnung, dass aus dem Fluorescenzlicht geschlossen werden könnte, dass doch eine Spur Farbstoff in Lösung gegangen sei.

In der folgenden Tabelle sind die als feste Lösungsmittel benutzten Substanzen zusammengestellt, die Tabelle enthält auch die Angabe, ob und wie die betreffenden reinen Körper fluoresciren.

## Phosphorescenz der reinen Lösungsmittel.

Substanz	Phosphorescenz	Substanz	Phosphorescenz
Hippursäure	schön grün	Benzoësäure	—
Anilotinsäure	" "	o-Nitrobenzoësäure	—
Sulfocarbamid	schwach weiss	p- " " "	—
Chininbisulfat	dunkelviolett	Bernsteinsäure	—
Zucker	schwach roth	Meconsäure	—
Gelatine	schwach weiss	Maleinsäure	—
Eiweiss	—	Phtalsäure	—
Veratrinsäure	—	Wolle	—
Protocatechusäure	—	Papaverin	—

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Resultate zusammengestellt, in denselben bedeutet ein Strich, dass das Phosphorescenzlicht sehr schwach, oder überhaupt nicht wahrnehmbar war.

In Betreff der Reihenfolge bemerke ich, dass dieselbe einigermaassen den Grad der Intensität des Luminescenzlichts beurtheilen lässt, insofern diejenigen Lösungsmittel, in welchem

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894. O. Lehmann hat eine andere Theorie für die Bildung dieser gefärbten Körper gegeben, auf die ich p. 113 zurückkommen werde.

der Farbstoff am intensivsten leuchtet, in der Liste zuerst genannt sind, während die nur schwach oder gar nicht wirkenden an das Ende gesetzt sind.

## Phosphorescenz von festen Lösungen.

## Modebraun.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Veratrinsäure	prachtv. purpur	Succinamid	prachtv. purpur
Protocatechusäure	" "	Gelatine	" "
Papaverin <sup>1)</sup>	" "	Chininbisulfat	" "
Benzoësäure	" "	Eiweiss	" roth
o-Nitrobenzoësäure	" "	Bernsteinsäure	schön roth
p- " "	" "	Meconsäure <sup>2)</sup>	" "
Hippursäure	" "	Maleinsäure	rothgelb
Zucker	" "	Wolle	schwach roth
Phtalsäure	" "	Sulfocarbamid	schwach rothbr.

## Rosanilin (Fuchsin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtv. roth	Anilotinsäure	schwach gelb
Zucker	" "	Sulfocarbamid <sup>3)</sup>	schwach roth
Eiweiss	" "	Meconsäure	" "
Phtalsäure	intensiv gelb	Wolle	" "
Chininbisulfat	gelbroth	o-Nitrobenzoësäure	—
Hippursäure	violett u. roth	p- " " "	—
Benzoësäure	gelbroth	Bernsteinsäure	} färben s. nicht
Papaverin	gelbroth	Veratrinsäure	

## Triäthylrosanilin (Hoffmann's Violet).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Anilotinsäure	prachtvoll roth
Benzoësäure	" "	Meconsäure	" "
o-Nitrobenzoësäure	" "	Gelatine	" "
p- " " "	" "	Zucker	" "
Hippursäure	" "	Eiweiss	" "
Papaverin	" "	Sulfocarbamid <sup>4)</sup>	schön roth
Bernsteinsäure <sup>5)</sup>	" "	Chininbisulfat <sup>5)</sup>	" "

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

2) Beim Zusammenkrystallisiren von Modebraun mit Meconsäure in Wasser bilden sich braune Krystalle, welche nach O. Lehmann aus einer Verbindung beider bestehen.

3) An einzelnen Stellen war das Präparat nicht gefärbt, dort zeigte es die Fluoreszenzfarbe der reinen Hippursäure, nämlich grün.

4) Ein zweites Präparat leuchtete schön grün.

5) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

## Trimethylrosanilin (Methylviolett).

Lösungsmittel	Phosphoreszenz	Lösungsmittel	Phosphoreszenz
Phtalsäure	prachtv. purpur	Meconsäure	prachtv. purpur
Benzoëssäure	" "	Gelatine	" "
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Eiweiss	" "
P- " " "	" "	Zucker	" "
Hippursäure	" "	Sulfocarbamid	purpur
Papaverin <sup>1)</sup>	" "	Chininbisulfat <sup>1)</sup>	"
Bernsteinsäure <sup>1)</sup>	" "		

## Gentianaviolett.

Lösungsmittel	Phosphoreszenz	Lösungsmittel	Phosphoreszenz
Hippursäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	roth
Chininbisulfat	" "	Benzoëssäure	schwach roth
Anilofinsäure	" "	Meconsäure	—
Gelatine	" "	Papaverin	—
Zucker	" "	o-Nitrobenzoëssäure	—
		P- " " "	—

## Naphtalinroth (Magdalaroth).

Lösungsmittel	Phosphoreszenz	Lösungsmittel	Phosphoreszenz
Phtalsäure	prachtvoll rosa	Hippursäure	roth
Chininbisulfat	prachtvoll	Sulfocarbamid	—
Bernsteinsäure	rothviolett	Veratrinsäure	färbt sich nicht
Meconsäure	schön roth	Papaverin	" " "
Benzoëssäure	gelblich rosa		
o-Nitrobenzoëssäure	roth		
P- " " "	"		
	"		

## Gentianablau.

Lösungsmittel	Phosphoreszenz	Lösungsmittel	Phosphoreszenz
Benzoëssäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	schön blau
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Meconsäure	roth
P- " " "	" "	Hippursäure	"
Papaverin	" "	Bernsteinsäure	"
Gelatine	" "	Chininbisulfat	färbt sich nicht
Zucker	" "		

1) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

## Tetramethyldiphenaziniumchlorid (Methylenblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Eiweiss	roth
Benzoëssäure	" "	Meconsäure	"
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Hippursäure	"
p- " " "	" "	Eiweiss	"
Papaverin <sup>1)</sup>	schön roth	Wolle	"
Zucker	" "	Bernsteinsäure	färbt sich nicht
Gelatine	röthlich gelb	Veratrinsäure	" " "

## Natriumsalz der Monosulfosäure des Rosanilinblaus (Alkaliblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Bernsteinsäure	prachtvoll blau	Phtalsäure	—
Hippursäure	" "	Benzoëssäure	—
Chininbisulfat	schön roth	o-Nitrobenzoëssäure	—
Zucker	" "	p- " " "	—
Gelatine	" "	Meconsäure	—
Sulfocarbamid	" "	Anilotinsäure	—
Eiweiss	grün blau	Wolle	—

## Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtv. purpur	Benzoëssäure	—
Eiweiss	" "	o-Nitrobenzoëssäure	—
Phtalsäure	roth	p- " " "	—
Maleinsäure	" "	Sulfocarbamid	—
Bernsteinsäure	färbt sich nicht	Meconsäure	—
Anilotinsäure	—	Papaverin	—
Hippursäure	—		—

## Asymmetrisches Diamidophenylacridin (Chrysanilin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtv. gelbgr.	Meconsäure	prachtv. gelbgrün
Zucker	" "	Gelatine	" "
Benzoëssäure	" "	Hippursäure	gelbgrün
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Veratrinsäure	"
p- " " "	" "	Eiweiss	—

## Auramin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtvoll grün	Hippursäure	grün
Zucker	" "	Meconsäure	"
Benzoëssäure	" "	Phtalsäure	"
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Bernsteinsäure	—
p- " " "	" "	Wolle	—

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

Safranin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoëssäure	schön roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Phtalsäure	"
Papaverin	" "	Hippursäure	"
Gelatine	schön rothgelb	Wolle	"
Zucker	schön roth	Sulfocarbamid	—
Chininbisulfat	rothgelb	p-Nitrobenzoëssäure	—
Phtalsäure	roth		

Dichlortetrajodfluoresceïn (Rose bengale).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtvoll roth	Benzoëssäure	—
Phtalsäure	schön roth	o-Nitrobenzoëssäure	—
Papaverin	" "	p- " " "	—
Gelatine	schön rothgelb	Bernsteinsäure	—
Hippursäure	röthlich	Sulfocarbamid	—
Wolle	roth		—

Meldola's Blau (Echtblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoëssäure	prachtvoll roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Hippursäure	"
p- " " "	" "	Phtalsäure	"
Gelatine	roth	Bernsteinsäure	—
Zucker	"	Wolle	—
Eiweiss	rothblau		

Aethylorange.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Papaverin	schön roth	p-Nitrobenzoëssäure	—
Hippursäure	roth	Chininbisulfat	—
Sulfocarbamid	schwach roth	Meconsäure	—
Wolle	" "	Bernsteinsäure	—
Benzoëssäure	—	Zucker	—
o-Nitrobenzoëssäure	—		

Natriumsalz der Disulfosäure des Rosanilinblaus, Marineblau.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininsulfat	prachtvoll roth	Sulfocarbamid	schwach roth
Meconsäure	schön roth	o-Nitrobenzoëssäure	—
Zucker	" "	p- " " "	—
Gelatine	bläulich	Bernsteinsäure	—
Benzoëssäure	roth	Wolle	—
Hippursäure	"		

## Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolchlorid (Malachitgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Hippursäure	{ prachtvoll grüngelb <sup>1)</sup>	Sulfocarbamid	—
Anilotinsäure	" "	Chininbisulfat	färbt sich nicht
Eiweiss	" "	Papaverin	—
Benzoëssäure	" grün	Meconsäure	—
o-Nitrobenzoëssäure	"	Wolle	—
p- " " "	"	Veratrinsäure	färbt sich nicht
Bernsteinsäure	färbt sich nicht	Papaverin	" " "
Maleinsäure	—		

## Dijodmethylat des Trimethylrosanilins (Jodgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	grün	Anilotinsäure	grün
Benzoëssäure	gelb	Chininbisulfat	—
o-Nitrobenzoëssäure	"	Sulfocarbamid	—
p- " " "	"	Meconsäure	—
Papaverin	"	Wolle	—
Hippursäure	"	Zucker	—

## Triamidoazobenzol (Vesuvium).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phthalsäure	gelbgrün	Papaverin	—
Benzoëssäure	"	Sulfocarbamid	—
o-Nitrobenzoëssäure	"	Hippursäure	—
p- " " "	"	Anilotinsäure	—
Meconsäure	{ sehr schwach	Bernsteinsäure	—
Chininbisulfat	gelbgrün	Wolle	—
	gelb		

## Picrinsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phthalsäure	grün	Bernsteinsäure	—
o-Nitrobenzoëssäure	röthlich gelb	Sulfocarbamid	—
Anilotinsäure	grüngelb	Benzoëssäure	—
Hippursäure	—	p-Nitrobenzoëssäure	—
Meconsäure	—	Chininbisulfat	—
Papaverin	—	Wolle	—
Gelatine	—		

1) Da Hippursäure und Anilotinsäure schon ohne Zusatz von Malachitgrün fluoresciren, so hat der Farbstoff in diesem Falle nur eine Erhöhung der Intensität der Fluorescenz bewirkt. Das Malachitgrün absorbirt das Roth, es wird daher wahrscheinlich das Maximum der Fluorescenz im Infraroth liegen.



## Hexanitrodiphenylamin (Aurantia).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoëssäure	{ prachtvoll rothgelb	Meconsäure	schön gelb
o-Nitrobenzoëssäure	" "	Phtalsäure	" "
p- " " "	" "	Hippursäure	" "
Gelatine	schön gelb	Wolle	—
Zucker	" "		

## Picraminsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll gelb	o-Nitrobenzoëssäure	—
Gelatine	—	p- " " "	—
Wolle	—	Hippursäure	—
Benzoëssäure	—		

## Congoroth.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Sulfocarbamid	{ Bei schneller Umdrehung der Phosphoroskop- scheibe pracht- voll roth, bei langsamer schön grün	Bernsteinsäure	—
		Benzoëssäure	—
		o-Nitrobenzoëssäure	—
		p- " " "	—
		Wolle	—
Eiweiss	prachtvoll roth	Gelatine	—
Zucker	roth		
Hippursäure	"		
Sulfocarbamid	"		

Die folgende Tabelle enthält noch die Wellenlängen des Phosphorescenzlichtes einiger der am schönsten leuchtenden Körper. Dieselben sind mit einem gewöhnlichen Spectralapparat gemessen, der vor dem Phosphoroskop aufgestellt war.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Columnne die Präparate angegeben, in der zweiten die Grenzen des Phosphorescenzlichtes, in der dritten die auftretenden Farben, von denen die intensivste stets cursiv gedruckt ist.

Messungen über die Beziehung zwischen Fluorescenz-, Phosphorescenzlicht und Absorption sollen im Sommer nachgeholt werden.

λ

Fuchsin in Gelatine	665—555	roth, gelb, grün
Rose bengale in Gelatine	670—540	roth, gelb, grün
Chrysanilin in Gelatine	690—480	roth, gelb, grün, blau
Methylviolett in Gelatine	680—590	roth, gelb
Hoffmann's Violett in Gelatine	680—590	roth, gelb
Modebraun in Phtalsäure	710—580	roth, gelb
Fuchsin in Phtalsäure	610—485	roth, gelb, grün
Magdalaroth in Phtalsäure	665—429	roth, gelb, grün, blau, violett
Gentianablauf in Phtalsäure	580—410	grün, blau, violett
Fuchsin in Sulfocarbamid	570—480	grün, blau
Malachitgrün in Hippursäure	580—475	grün, blau
Auramin in Zucker	590—490	grün, wenig gelb und blau.

Eine grosse Anzahl der in den Tabellen erwähnten Körper, leuchten so stark, dass man leicht auch ohne besondere Anordnungen ihr Fluorescenzlicht beobachten kann, dies gilt besonders von den in Zucker, Gelatine u. a. gebetteten violetten und zum Theil auch rothen Farbstoffen, und Modebraun.

Wie in einzelnen Anmerkungen zur Tabelle angegeben, fluorescirt eine Reihe von Substanzen, von denen O. Lehmann angibt, dass sie durch die betreffenden Farbstoffe nicht gefärbt werden. Beispielsweise fluorescirten Methylviolett und Hofmann's Violett in Bernsteinsäure prachtvoll purpurn, Hofmann's Violett und Methylviolett in schwefelsaurem Chinin schön gelbroth, Modebraun, Methylviolett und Alkaliblauf in Papaverin prachtvoll purpurn. Es kann dies entweder daher rühren, dass meine Farbstoffe eine andere Zusammensetzung gehabt haben, als die O. Lehmann's, oder dass nur Spuren Farbstoff in die Krystalle eingedrungen sind, Spuren, welche nicht genügten, das Lösungsmittel zu färben, wohl aber es zum Leuchten zu erregen. Dass in der That Spuren zur Erregung der Fluorescenz genügen, zeigen ja Lösungen von Fluorescein und Eosin, die schön luminesciren, selbst dann, wenn die Färbung kaum merkbar ist.

#### Resultate.

Ich habe oben die gefärbten Substanzen als feste Lösungen aufgefasst. O. Lehmann<sup>1)</sup> hat sich von dem Vorgang

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 13. p. 510. 1881. Ztschr. f. Kryst. 8. p. 439. 1883, sowie Molecularphysik 1. p. 393 u. ff. Wied. Ann. 51. p. 62—63. 1894.

der Einlagerung des Farbstoffs in die zweite Substanz eine andere Vorstellung gebildet, die ich hier kurz erwähnen möchte, da sie mir nicht ganz den Thatsachen zu entsprechen scheint. Um dieselbe zu erläutern, knüpfe ich an ein bestimmtes Beispiel an, welches auch seinen Betrachtungen zu Grunde liegt: „Ist die krystallisirende Substanz Meconsäure, der zugesetzte Farbstoff Saffranin, so besitzt die gemischte Lösung (als Lösung von Saffranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Meconsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Meconsäurekrystallen, solange aber die Lösung, als Saffraninlösung betrachtet in Bezug auf die Krystalle noch untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter steigender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich mit einer, bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgibt.“

Wäre diese Ansicht richtig, so müssten wohl die Krystalle an verschiedenen Stellen verschieden leuchten. Hippursäure mit Modebraun müsste an den Stellen, wo kein Farbstoff enthalten wäre, grün fluoresciren, an anderen Stellen purpurn, dort wiederum, wo die Farbstoffmoleküle dicht beieinander lagern, überhaupt nicht, da Modebraun, wie alle die andern oben benutzten Anilinfarbstoffe, nicht fluorescirt. Die von mir hergestellten Präparate waren jedoch durchweg homogen und zeigten durchweg ein und dasselbe Fluorescenzlicht. Nur in den Fällen, wo ein Ueberschuss von Farbstoffen vorhanden war, schied sich derselbe beim vollständigen Eintrocknen neben den gefärbten Krystallen des Lösungsmittels aus. Die Fluorescenzfähigkeit der Farbstoffe bleibt im allgemeinen nur erhalten, solange dieselben gelöst sind; auf Wolle, Papier, Seide, wo wir es mit Adsorptionsvorgängen zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet. Aus demselben Grunde

scheint mir die Ansicht von Ambronn und Le Blanc<sup>1)</sup>, nach der isomorphe Mischungen ziemlich grobe Gemenge der Bestandtheile seien, nicht stichhaltig zu sein. Wir müssten sonst an den verschiedenen Stellen der Substanzen ganz verschiedenes Fluorescenzlicht beobachten.

Sind die von mir dargestellten Präparate feste Lösungen, so erhebt sich die Frage, wie weit werden die Farbstoffe unverändert von dem Lösungsmittel aufgenommen oder mit anderen Worten werden die ersteren durch die letzteren chemisch verändert? Da die meisten Farbstoffe Salze sind, so findet wohl stets eine theilweise chemische Umlagerung statt. Betten wir beispielsweise ein salzsaures Salz in Benzoëssäure, so wird ersteres wahrscheinlich zum grössten Theil in das benzoësaure Salz umgewandelt und erst letzteres wird von der überschüssigen Benzoëssäure gelöst. Auf die Resultate ist dies jedoch ohne Einfluss, da es gleichgültig ist, ob wir das Lösungsmittel durch das salzsaure oder benzoësaure Salz des Farbstoffs färben.

Aus den Tabellen lassen sich eine Reihe von Regelmässigkeiten entnehmen, die im Folgenden kurz zusammengestellt werden sollen.

1. Zahlreiche organische Körper fluoresciren in fester Lösung. Da Mangansulfat in Calciumsulfat, in Zinksulfat<sup>2)</sup> etc., ferner Wismuthsulfid und Kupfersulfid<sup>3)</sup> in Schwefelcalcium, Schwefelstrontium etc., ferner Natrium-, Joddampf<sup>4)</sup> und eine Anzahl anderer Körper sehr schön fluoresciren, so lässt sich wohl allgemein der Satz aufstellen: *Alle Körper vermögen zu fluoresciren*, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet.

2. Für die Farbe des Fluorescenzlichtes des gelösten Körpers ist es meistens gleichgültig, ob das Lösungsmittel fluorescirt oder nicht. Modebraun leuchtet z. B. in Hippursäure, die grün fluorescirt, prachtvoll purpur, und zeigt die-

1) Ambronn u. Le Blanc, Ber. königl. sächs. Ges. Wiss. p. 174 bis 184. 1894. vgl. auch F. W. Küster, Ztschr. f. physik. Chemie 16. p. 525—528. 1895.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 604. 56. p. 18. 56. p. 203. 1895.

3) Lenard u. Klatt, Wied. Ann. 38. p. 90. 1889.

4) E. v. Lommel, Wied. Ann. 19. p. 356. 1883.

selbe und eine ebenso intensive Farbe in Papaverin, Protocatechusäure etc., trotzdem die letzteren nicht luminesciren.

3. Die Farbe des Fluorescenzlichtes ist bei vielen Körpern fast unabhängig vom Lösungsmittel, Modebraun fluorescirt z. B. in allen Lösungsmitteln prachtvoll purpur oder rothgelb.

4. In einigen Fällen ist die Farbe dagegen in hohem Maasse abhängig vom Lösungsmittel und können bei derselben Substanz alle Farben auftreten; Alkaliblauf in Bernsteinsäure und Hippursäure fluoresciren schön blau; in Eiweiss grünblau, in Chininbisulfat, Zucker, Gelatine roth. Echtblau fluorescirt in den meisten Lösungsmitteln roth, in Eiweiss dagegen blau etc. Chemische Einflüsse spielen hierbei in vielen Fällen eine Rolle; doch findet sich dieser wunderbare Farbenumschlag auch bei indifferenten Lösungsmitteln, z. B. bei Echtblau in Gelatine — rothes Phosphorescenzlicht —, bei Echtblau in Eiweiss dagegen blaues Phosphorescenzlicht.

5. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes ist gewöhnlich ein mehr oder minder breites continuirliches Band. Chrysanilin in Gelatine und Phtalsäure in Magdalaroth zeigen das ganze Spectrum, roth, gelb, grün, blau und violett.

6. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist manchmal je nach der Zeit, welche seit der Erregung verflossen ist, verschieden. Congoroth in Sulfocarbamid phosphorescirt z. B. bei schneller Umdrehung der Phosphoroskopscheibe prachtvoll roth, bei langsamer schön grün. Ebenso luminescirt Hoffmann's Violett bei langsamer Drehung grün, bei schneller Drehung prachtvoll roth.

7. Die Intensität des Phosphorescenzlichtes ist in nicht sehr hohem Maasse von der Concentration abhängig. Dieses Resultat stimmt mit dem von E. Wiedemann und mir<sup>1)</sup> gefundenen Verhalten des Mangansulfats in Calciumsulfat überein.

8. Die Farbstoffe fluoresciren im allgemeinen nur so lange, als dieselben *gelöst* sind. Auf Wolle, Papier, Seide etc., wo wir es mit *Adsorptionsvorgängen*<sup>2)</sup> zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet.

---

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 604 u. 56. p. 201. 1895.

2) G. C. Schmidt, Ztschr. f. physik. Chemie 15. p. 56. 1894.

## II. Versuche zur Entscheidung der Frage, warum ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht.

Aus meinen Versuchen habe ich den Schluss gezogen, dass ein jeder Körper zu fluoresciren vermag, falls er in das geeignete Lösungsmittel eingebettet wird. Es fragt sich nun, welches Lösungsmittel ist in dem einzelnen Fall das geeignete, oder mit anderen Worten, besteht irgend eine leicht erkennbare Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper, in Folge deren in dem einen Fall Fluorescenz auftritt, in dem anderen dagegen nicht?

Die nächstliegende Vermuthung dürfte wohl die sein, dass das Lösungsmittel gerade die Strahlen absorbiert, welche die gelösten Körper zur Fluorescenz erregen. Dass dies jedoch nicht richtig ist, geht unzweifelhaft aus den obigen Versuchen hervor; denn die oben verwandten Lösungsmittel sind alle farblos, während die Strahlen, welche die Fluorescenz erregen, durchweg im sichtbaren Theil des Spectrums liegen.

Eine zweite Vermuthung wäre die, dass lockere Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz entstehen, welche nicht in allen Fällen zu fluoresciren vermögen. Wenn diese Annahme richtig ist, so müsste die Absorption eine verschiedene sein, einmal, wenn man das fluorescirende Präparat untersucht und dann nach Zusatz eines andern Körpers, der die Fluorescenz vernichtet. Ich bin dieser Frage auf folgende Weise näher getreten. Chininbisulfat in Wasser gelöst, zeigt bekanntlich ein prachtvolles, blaues Fluorescenzlicht, das durch Zusatz geringer Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodionen, gleichgültig woher dieselben stammen, sei es aus KCl, KBr, KI oder den entsprechenden Quecksilber-, Kupferverbindungen etc., vernichtet wird.

Fände nun eine Bildung von Polymoleculen statt, oder lagerte sich das Chlor, Brom, bez. Jod direct an das Chininsalz an, so müsste dadurch unzweifelhaft die Absorption geändert werden. Zahlreiche Photographien im Ultraviolett von Chininsalzlösungen, ohne und mit Zusatz von Chlornatrium zeigten, dass in beiden Fällen die Absorption völlig identisch war, dass daher die obigen Annahmen nicht richtig sind.

Dieser Schluss steht in völligem Einklang mit den Versuchen von E. Buckingham.<sup>1)</sup>

Ich kann also keine Erklärung für diese eigenthümliche Wirkung der Halogenionen und weiter für die Frage, weswegen ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht, geben. Neue Versuche müssen hierüber erst eine Entscheidung bringen.

Eine Erklärung lässt sich allerdings aus der Theorie der Fluorescenz von E. v. Lommel entnehmen; derselbe nimmt an, dass in dem einen Fall die Dämpfung solche grossen Werthe annimmt, dass das Fluorescenzlicht im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht mehr sichtbar ist, während bei einer kleineren Dämpfungsconstante das Luminescenzlicht im sichtbaren Theil des Spectrums liegt. Ich habe diese Annahme geprüft; zugleich hat sich daran eine experimentelle Prüfung der Grundlagen der v. Lommel'schen Theorie angeschlossen, die im Nachfolgenden geschildert werden soll.

### III. Prüfung der v. Lommel'schen Theorie der Fluorescenz.

#### 1. Einleitung.

Zur Erklärung der Fluorescenz macht Hr. E. v. Lommel<sup>2)</sup> zwei Annahmen, nämlich erstens, dass die intramolecularen Schwingungen der Körpertheilchen eine Dämpfung erleiden, welche ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Für die gedämpfte Schwingung ergiebt sich die Formel  $e^{-kt} (\sin rt)$ .

Hierin ist  $k$  bestimmt durch die Gleichung

$$k = \sqrt{p^2 - r^2},$$

wo  $r/2\pi = T$ , gleich der Schwingungszahl der unter Widerstand schwingenden Molecüle und  $p/2\pi$  gleich der Schwingungszahl ist, mit welcher das Körpertheilchen schwingen würde, wenn es jenem Widerstand nicht unterworfen wäre. Nach der zweiten Annahme, E. v. Lommels, ist die Kraft, welche das durch einfallendes Licht zu Schwingungen erregte Molecül in die Gleichgewichtslage zurückführt, nicht bloss von der ersten, sondern auch von der zweiten Potenz der Elongation

1) E. Buckingham, Ztschr. f. physik. Chem. 14. p. 129. 1894.

2) E. v. Lommel, Pogg. Ann. 159. p. 620. 1876; Wied. Ann. 3. p. 113. 1878.



abhängig.<sup>1)</sup> Entspricht dieselbe den Verhältnissen, so muss eine Verschiebung nach der Seite der negativen Elongation eine andere elastische Kraft entwickeln, als eine Verschiebung nach der Seite der positiven.

Aus diesen beiden Hypothesen folgert E. v. Lommel eine Reihe von Gesetzen, die ihre vollständige Analogie in der Akustik finden, und von denen wir hier diejenigen, die einer experimentellen Prüfung unterzogen werden sollen, mittheilen.

Ist zunächst die Dämpfung  $k = 0$ , ein idealer Grenzfall, der nach E. v. Lommel nur bei vollkommenen Gasen<sup>2)</sup> vorkommen kann, so lässt sich zunächst der von E. v. Lommel erweiterte Kirchhoff'sche Satz ableiten: Eine Wellenbewegung wird von einem Körper absorbirt, wenn ihre Periode derjenigen gleich ist, in welcher die Körperatome selbst zu schwingen vermögen, und wenn ihre Schwingungszahl halb oder doppelt so gross ist als die, welche der Grundfarbe (entsprechend dem Grundton), eigenthümlich ist, indem sie eben diese Grundfarbe verstärkt. E. v. Lommel bezeichnet dies als die Absorption durch die nächst tiefere und nächst höhere Octave.

Findet dagegen durch irgend eine Ursache eine Dämpfung statt, ist also  $k > 0$ , so gelten folgende Sätze: Das Maximum der molecularen Absorption findet zwar ebenfalls statt, wenn die Schwingungszahl der einfallenden Welle gleich derjenigen ist, die dem Körperatom eigen wäre, falls dasselbe ohne Widerstand zu schwingen vermöchte, aber die Dämpfung bewirkt, dass die Schwingungszahl der Eigenfarbe (entsprechend dem Eigenton) kleiner ist als diejenige der stärkstabsorbirten Welle, und ferner, dass die Hauptschwingungszahl des Fluorescenzlichtes stets kleiner ist als diejenige der am stärksten erregenden Strahlen. Sowohl dem absorbirten Licht als auch dem Fluorescenzlicht ist jedoch ein Theil des Spectrums gemeinsam; es ist dies das „kritische Gebiet“. Ein absor-

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. 143. p. 45. 1871; Wied. Ann. 3. p. 252. 1876.

2) E. v. Lommel, Wied. Ann. 56. p. 741. 1895; vgl. dagegen Jaumann, Wied. Ann. 53. p. 892. 1894 u. 54. p. 178. 1895; Galitzine, Wied. Ann. 56. p. 78. 1895.



birter Strahl dieses kritischen Gebiets erregt den Körper zum Leuchten und zwar auch in Strahlen, die mehr nach dem violetten Ende des Spectrums gelegen sind, als die absorbirten. Eine Substanz, die ein solches Verhalten zeigt, gehorcht daher nicht der Stokes'schen Regel.

Dass das Fluorescenzlicht nicht homogen, sondern zusammengesetzt ist, auch wenn es durch homogenes Licht hervorgerufen worden ist, folgt aus den Gleichungen von E. v. Lommel durch Zerlegung der gedämpften Schwingung in ein unendliches Continuum von Sinusschwingungen. Diese letztere Annahme ist in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten weiter verfolgt worden.

Aber ausser der einen Welle sollte nach der Theorie noch eine jede absorbirt werden, deren Schwingungszahl doppelt oder halb so gross ist, als diejenige der *wirklichen*<sup>1)</sup> Grundschwingung des Körperatoms (indirecte Absorption durch die nächst tiefere Octave). Diese Consequenzen werden im experimentellen Theile eingehend geprüft werden.

Um die Thatsache zu erklären, dass die Mehrzahl der fluorescirenden Substanzen kein „kritisches Gebiet“ besitzen, vielmehr durchweg der Stokes'schen Regel gehorchen, macht E. v. Lommel die Annahme, dass die brechbaren Strahlen theils direct, theils indirect, d. h. durch die nächst tiefere Octave absorbirt werden, und nebst ihren eigenen noch eine Gruppe infrarother Schwingungen erregen. Die Substanz fluorescirt in der Mischfarbe aus den Differenztönen, welche jene brechbaren, schwach leuchtenden oder dunklen mit diesen wenig brechbaren, dunklen Strahlen erzeugen.

Nach den obigen Auseinandersetzungen hat man also zwei Arten von Fluorescenz zu unterscheiden. Die erste Art kann man, den analogen Verhältnissen in der Akustik entsprechend, als „Fluorescenz durch Resonanz“, die zweite Art als „Fluorescenz durch Differenzschwingungen (oder Combinationsschwingungen)“ bezeichnen.

Von den beiden Annahmen E. v. Lommel's ist die eine, dass eine Dämpfung stattfindet, die allgemeinere und von der

---

1) Im Gegensatze zu dem *idealen* Grundton, den das Atom geben würde, wenn es ohne Widerstand schwingen könnte.

speciellen Form der Schwingung unabhängig. Die andere ist dagegen die speciellere, sie setzt einen ganz bestimmten einseitigen Einfluss des Molecüls auf die Schwingung voraus.

Im Folgenden soll nun geprüft werden: 1. ob sich bei fluorescirenden Körpern Absorptionsstreifen und 2. Fluoreszenzspectren an den Stellen nachweisen lassen, an denen sie nach der v. Lommel'schen Theorie auftreten müssten; 3. ob die nach der v. Lommel'schen Theorie berechnete Dämpfung mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

## 2. Apparate und Methoden.

I. *Absorption im Ultraviolett.* Zur Ermittlung der Absorption im Ultraviolett diente folgendes Verfahren: Das Bild von zwischen zwei Spitzen aus Cadmium überspringenden Funken wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt eines Spectralapparates geworfen, dessen Beobachtungsfernrohr eine photographische Schieberkassette enthielt. Die Linsen waren Flussspath-Quarzachromate von Zeiss; das Prisma bestand aus je einem rechts und einem links drehenden Quarzprisma von  $30^\circ$ .<sup>1)</sup> Zuerst wurde das Linienspectrum des Cadmiums und darauf unmittelbar darunter das Absorptionsspectrum der betreffenden Lösung, die sich vor dem Spalt in einem Quarztrog befand, photographirt. Aus den bekannten Wellenlängen der Cadmiumlinien liess sich leicht berechnen, an welchen Stellen des Spectrums die Absorption liegt. Durch Verändern der Dicke von 1—8 mm und Verdünnen der Lösung konnte man leicht einen Ueberblick über die Lagen der Maxima und Minima der Absorption gewinnen.

II. *Absorption im sichtbaren Theil.* Zur Bestimmung der Absorption im sichtbaren Theil des Spectrums diente ein gewöhnlicher Kirchhoff-Bunsen'scher Spectralapparat, der nach bekannten Methoden geachtet war.

III. *Absorption im Infrarothe.* Die Absorption im Infrarothe wurde nach zwei Methoden bestimmt, nämlich 1. nach dem phosphoro-photographischen Verfahren von Ed. Becquerel<sup>2)</sup>

1) Da das Verfahren demnächst von J. Pauer ausführlich beschrieben werden wird, so muss diese kurze Skizze genügen. Vgl. übrigens H. Th. Simon, Wied. Ann. 53. p. 542. 1894.

2) Ed. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) 6. p. 314. 1843, 22. p. 244. 1848; E. v. Lommel, Wied. Ann. 20. p. 355. 1883.

und E. v. Lommel, und 2. nach dem bolometrischen. Die Methode von Becquerel hat den grossen Vorzug, dass sie unmittelbar einen Ueberblick über die Absorption gibt, indess eignet sie sich nur zu qualitativ-quantitativen Versuchen, auch gestattet sie nur, die Absorption bis ca.  $1500\ \mu$  zu verfolgen.

a) *Versuche nach Becquerel's Verfahren.* Die Anordnung des Versuches war die folgende: Das von einem Heliostaten kommende Licht fiel, nachdem es durch den Spalt gegangen war, auf eine Linse; von hier gelangten die Strahlen auf ein Prisma, durch das sie spectral zerlegt wurden, und schliesslich auf einen Schirm, auf dem Sidot'sche Blende möglichst gleichmässig aufgetragen war.<sup>1)</sup>

Nachdem der Schirm belichtet und darauf eine Zeit lang den einzelnen Strahlen des Sonnenspectrums ausgesetzt worden war, konnte man deutlich drei Banden erkennen, deren Wellenlängen aus den Angaben von H. Becquerel<sup>2)</sup> bestimmt wurden. Hiernach wurde das Spectrum geächt.

β) *Das bolometrische Verfahren.* Bei der Verwendung des Bolometers habe ich genau das von Snow<sup>3)</sup>, Rubens<sup>4)</sup> u. A. ausgearbeitete Verfahren befolgt. Die Strahlen einer intensiven Lichtquelle (Linnemann'schen Zirkonbrenners) wurden durch eine Linse in der Spaltebene des Spectrometers vereinigt; dieselben wurden durch ein Prisma zerlegt und traten dann in das Ocular ein, das an Stelle des Fadenkreuzes den wärmeempfindlichen Widerstand eines Bolometers enthielt. Die Grösse der Strahlungsintensität im Roth und Ultraroth wurde durch die Galvanometerausschläge gemessen. Prisma und Linsen bestanden aus Glas, da es für meine Zwecke genügte, die Absorption bis zu  $2\ \mu$  zu verfolgen. Anordnung und Fassung der Bolometerwiderstände war die bekannte; der Widerstand des belichteten Theiles war  $5\ \Omega$ . Zur Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit wurde die von Ångström<sup>5)</sup>, Rubens und Ritter<sup>6)</sup> beschriebene Anordnung benutzt; 1 mm Aus-

1) Sidot'sche Blende, bezogen von Dubosq in Paris.

2) H. Becquerel, *Compt. rend.* **96**. p. 1215. 1852; *Ann. chim. phys.* (5) **30**. p. 6. 1883; *Beibl.* **3**. p. 699. 1879.

3) B. W. Snow, *Wied. Ann.* **47**. p. 203. 1892.

4) Rubens, *Wied. Ann.* **40**. p. 62. 1890.

5) Ångström, *Wied. Ann.* **48**. p. 497. 1893.

6) Rubens u. Ritter, *Wied. Ann.* **40**. p. 62. 1890.

schlag entsprach  $\frac{1}{35600}^{\circ}$  C. Für meine Zwecke war diese Empfindlichkeit vollständig ausreichend.

Für die Herstellung und Abgleichung der Widerstände für die beiden anderen Zweige der Wheatstone'schen Brücke wurde das von Snow<sup>1)</sup> beschriebene Verfahren benutzt; die Einzelheiten können daher hier übergangen werden.<sup>2)</sup>

Auf einen Punkt, nämlich auf das Wandern des Galvanometermagnets, möchte ich noch mit ein paar Worten zurückkommen, da die Beseitigung desselben die Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit dem Bolometer bildet. Die meisten Beobachter erwähnen, dass schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, nachdem der Strom durch das Bolometer und die übrigen Widerstände hindurchgegangen, der Magnet eine constante Lage annimmt.

Ich habe dies niemals erreichen können, trotzdem ich meinen Apparat mehrfach auseinandergenommen und mit verschiedenen Widerständen wieder aufbaute. Nach vielen vergeblichen Versuchen zeigte es sich, dass die Nulllage erst constant wurde, als 12 Stunden lang der Strom durch das Bolometer geflossen war. Der Grund, weswegen mein Apparat sich so verschieden von den aller anderen Beobachter verhielt, habe ich nicht auffinden können.

IV. *Bestimmung der Fluorescenz.* Um die Wellenlängen des Fluorescenzspectrums zu bestimmen, wurde das von E. v. Lommel angegebene Verfahren benutzt. Die Strahlen einer Lichtquelle fielen streifend auf einen Trog mit dem fluorescirenden Körper. Gegenüber dem Trog stand der Spectralapparat. Auf diese Weise war jedes fremde Licht, namentlich das an den Glaswänden reflectirte, unschädlich gemacht.

1) Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

2) Eine vorzügliche Zusammenstellung der bei bolometrischen Arbeiten bisher benutzten Verfahren hat A. Hupe: Bolometrische Arbeiten, Beilage zum Programm der Realschule zu Charlottenburg 1894 (Berlin, Mayer & Müller's Verlag) gegeben. Wegen der Einzelheiten des von mir benutzten Verfahrens sei auf diese Abhandlung sowie auf die Arbeiten von Ångström, Snow, Rubens, Paschen u. A. verwiesen.

## 3. Resultate.

## A. Vergleich der Absorptionsspectra mit den theoretisch berechneten.

An verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen hat E. v. Lommel die Wellenlängen berechnet, welche gewisse fluorescirende Körper nach seiner Theorie absorbiren müssten. Ich habe gerade diese Substanzen gewählt; es sind dies Magdalaroth, Aesculin, Chininbisulfat, Chininsulfat und Fuchsin. Im Folgenden sind die Resultate der Beobachtungen mit den von der Theorie verlangten Absorptionsstreifen zusammengestellt.

## Magdalaroth.

E. v. Lommel erklärt die Fluorescenz des Magdalaroths<sup>1)</sup> dadurch, „dass sein Molecül mit den Schwingungszahlen des Roth, Orange und Gelb von 620—550  $\mu$  zu schwingen vermöge, dagegen nur in den nächst tieferen Octaven des Gelbgrünen, Grünen, Blauen und Violetten, wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dass auch für das genannte Roth, Orange und Gelb noch die tiefere Octave mitklingt. Die Absorption erfolgt also im grössten Theil des Spectrums durch die nächst tiefere Octave, nur zwischen 620—550  $\mu$  auch durch Einklang.

Durch jede absorbirte *einfache* Wellenbewegung, sei dieselbe roth oder grün oder violett, wird das Molecül in die nämliche, ihm eigenthümliche, zusammengesetzte schwingende Bewegung versetzt oder darin bestärkt, und zwar am lebhaftesten durch die Wellen, welche am vollkommensten absorbirt werden. Da von den sichtbaren Strahlen das Roth, Orange und Gelb zu den Eigentönen des Molecüls gehören, so wird es, lebhaft bewegt, in einer aus diesen Farben gemischten Farbe fluoresciren, während die ebenfalls mitklingenden tieferen Octaven als zum unsichtbaren infrarothem Theil des Spectrums gehörig für unser Auge unvernnehmbar bleiben. Die Maxima der Fluorescenz müssen auf die nämlichen Theile des Spectrums fallen, in welchen Maxima der Absorption auftreten, also in unserem Fall das Hauptmaximum in den Bereich der selbst

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. 143. p. 34—35. 1871.

in verdünnter Lösung stark absorbirten gelbgrünen Strahlen, ein zweites weniger ausgeprägtes Maximum zwischen  $E$  und  $b''$ ."

Die Theorie verlangt also Absorption zwischen  $620-550 \mu\mu$  und ca.  $1100-840 \mu\mu$ . Der Versuch ergab: 0,02 proc. Lösung, Absorption zwischen  $590-490 \mu\mu$ ; zwischen  $490-460 \mu\mu$  war sie beinahe durchsichtig, darauf wieder starke Absorption; 0,01 proc. Lösung, Absorption zwischen  $585-530 \mu\mu$ , von  $530-440 \mu\mu$  an schwache Absorption, darauf wieder vollständige Dunkelheit. Zwischen  $2000-620 \mu\mu$  konnte ich entgegen der Theorie keine Absorption constatiren.

In betreff des Fluorescenzspectrums und der genauen Curve der Absorption verweise ich auf die Abhandlungen von v. Lommel, Hagenbach und Stenger, mit denen im allgemeinen meine Messungen übereinstimmen.

#### Aesculin.

Nach E. v. Lommel<sup>1)</sup> „werden die ultravioletten Strahlen direct absorbirt, ferner noch Strahlen, welche dem unsichtbaren, infrarothem Theil des Spectrums angehören. Diese infrarothten Schwingungen wirken mit jenen dunkelblauen, violetten und ultravioletten Schwingungen zusammen und erzeugen Combinationsschwingungen. Die Schwingungszahlen<sup>2)</sup> jener direct absorbirten brechbaren Strahlen seien etwa zwischen 725 und 1100 Billionen pro Secunde enthalten, die der im Molecül erregten ultrarothten Schwingungen zwischen 370 und 400 Billionen, so werden die daraus hervorgehenden Differenztöne das Bereich von 325—730 Billionen umfassen, d. h. das von dem Molecül ausstrahlende Fluorescenzlicht wird nebst ultrarothten Strahlen alle Farben des sichtbaren Spectrums aufweisen“.

Aus meinen Photographien (stärkste Concentration 0,05 Proc. und 8 mm Schichtdicke) ergibt sich folgendes Bild von der Absorption. Die Absorption beginnt bei ca.  $410 \mu\mu$ , erreicht ein Maximum bei ca.  $361 \mu\mu$ , fällt darauf, bis sie bei ca.  $257 \mu\mu$  ein Minimum erreicht, um darauf wieder zu steigen. Das Fluorescenzspectrum erstreckt sich von ca.  $650-425 \mu\mu$ ; es

1) E. v. Lommel, l. c. p. 39. 1871.

2) E. v. Lommel, l. c. p. 41. 1871.

besitzt entsprechend den beiden Absorptionsmaxima zwei Fluorescenzmaxima, welche bei ca. 525 und 450  $\mu$  liegen.

Eine Absorption im Infraroth fand nicht statt, während die Theorie, wie schon erwähnt, eine solche zwischen 370 und 400 Billionen verlangt. Es lässt sich also in diesem Fall die Fluorescenz nicht auf „Differenztöne“ zurückführen.

Zu dem gleichen Resultat ist früher Wesendonck<sup>1)</sup> gelangt nach Versuchen über die Absorption von Aesculinlösungen nach der phosphorographischen Methode.

#### Chininbisulfat.

Hr. v. Lommel hat die Wellenlängen, welche nach seiner Theorie das Chininbisulfat absorbiren müsste, nicht berechnet; da aber auch bei diesem Körper die Fluorescenz durch Differenzstöne zu Stande kommen soll und die Absorption der des Aesculins sehr ähnlich ist, so müsste auch die Absorption im Infraroth ungefähr die Wellen umfassen, welche das Aesculin absorbiren sollte, nämlich die mit den Schwingungszahlen 370—400 Billionen in der Secunde.

Das Chininbisulfat (höchste Concentration 0,1 Proc. in 8 mm Schichtdicke) absorbirt von 400  $\mu$  an, das Maximum liegt zwischen 340—326  $\mu$ ; von 298—259  $\mu$  ist die Lösung ziemlich durchlässig, das weitere Ultraviolett wurde vollkommen absorbirt. Das Chininbisulfat besitzt also zwei Absorptionsmaxima. Im Infraroth wurde dagegen nichts absorbirt.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum zeigt das Fluorescenzlicht zwei durch ein sehr schwaches Minimum getrennte Maxima. Der Anfang desselben liegt bei 550  $\mu$ , das Minimum bei 525  $\mu$ ; das nächste Maximum bei 460  $\mu$ , das Ende bei 420  $\mu$ .

Da, wie schon erwähnt, im Infraroth keine Absorption stattfindet, so versagt auch bei diesem Körper v. Lommel's Theorie.

#### Chininsulfat.

Die Absorption beginnt bei 362  $\mu$ , steigt bis zu einem wenig ausgesprochenen Maximum bei 328  $\mu$ , und fällt darauf wieder; von 250 wird selbst von sehr verdünnten Lösungen

1) Wesendonck, Wied. Ann. 23. p. 548. 1884.



alles weggenommen. Im Infraroth fand keine Absorption statt. Die Absorption unterscheidet sich also von der des Chininbissulfats hauptsächlich dadurch, dass sie mehr nach dem Ultraviolett gerückt ist.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum ist das Fluorescenzlicht sehr viel violetter als das des Chininbissulfats. Eine genaue Messung desselben war mir wegen der Lichtschwäche nicht möglich; ich verzichte daher darauf, meine Zahlen anzugeben.

Jedenfalls lässt sich aus dem Beobachtungsmaterial der Schluss ziehen, dass auch bei dieser Substanz die Fluorescenz nicht durch „Differenztöne“ zu Stande kommt.

#### B. Vergleich des Fluorescenzspectrums mit dem theoretisch berechneten.

##### Fuchsin.

Während die obigen Körper alle fluoresciren, zeigt die grosse Mehrzahl der im sichtbaren Theil des Spectrums absorbirenden Körper keine Fluorescenz. Aus Lommel's Theorie lassen sich zwei Gründe dafür anführen, dass ein absorbirender Körper kein Licht emittirt; entweder absorbirt er die leuchtenden Strahlen nur durch die nächst tiefere Octave, dagegen keine durch Einklang und besitzt infolge dessen auch nicht die Fähigkeit, leuchtende Schwingungen auszusenden, oder die Dämpfung, welche das Molecül durch irgend welche Ursachen in der Lösung erleidet, ist so gross, dass das Fluorescenzspectrum im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht direct wahrnehmbar ist. Für das Fuchsin, welches in wässriger Lösung bekanntlich nicht fluorescirt, hat v. Lommel<sup>1)</sup> die erste Annahme gemacht. Ich habe beide auf ihre Richtigkeit hin geprüft.

Das Fuchsin besitzt in sehr verdünnter Lösung einen Absorptionsstreif zwischen 515—555  $\mu\mu$ , es absorbirt also hauptsächlich das Grün. Im Infraroth findet keine Absorption statt; es absorbirt also jedenfalls das Fuchsin durch Einklang, und wird daher die erste Annahme v. Lommel's durch den Versuch nicht bestätigt.

1) E. v. Lommel, l. c. p. 33. 1871.



Um eine eventuelle Fluorescenz im Infraroth nachzuweisen, wurde ein Linnemannbrenner so aufgestellt, dass seine Strahlen einen mit Wasser gefüllten Trog streiften. Vor den Trog wurde eine Linse gebracht, in deren Brennpunkt sich das Bolometer befand. Nach Entfernung eines Schirms, der das diffus reflectirte Licht von dem Bolometer abhielt, zeigte die Galvanometernadel einen Ausschlag. Nachdem etwas Fuchsin in dem Wasser gelöst war, zeigte das Galvanometer dieselbe Ablenkung wie vorher. Dass man in der That auf diese Weise eine Fluorescenz nachweisen kann, beweisen Versuche mit Magdalaroth, die genau in der eben angegebenen Weise angestellt waren. Die Differenz der Ausschläge, nachdem der Trog einmal mit Alkohol, das andere Mal mit Magdalaroth gefüllt war, betrug 10 mm.

Es lässt sich allerdings gegen diese Versuche der Einwand erheben, dass das Fluorescenzlicht des Fuchsins im Infraroth nicht sehr intensiv gewesen sei, sodass eine Einwirkung auf das Bolometer nicht stattfinden konnte. Dies wird jedoch durch die auf p. 106 beschriebenen Versuche widerlegt, aus denen hervorgeht, dass die Fluorescenz des Fuchsins unter bestimmten Verhältnissen sehr intensiv werden kann und stets nur die Farben Gelb mit etwas Roth umfasst, sodass es ausgeschlossen erscheint, dass die Fluorescenz auch im Infraroth liegen kann.

### III. Vergleichung der mittels der Lommel'schen Theorie berechneten Dämpfung mit der experimentell gefundenen.

Während E. v. Lommel<sup>1)</sup> und später Jaumann<sup>2)</sup>, Garbasso<sup>3)</sup> u. A. die Dämpfung herangezogen haben, hauptsächlich um die Verbreiterung der Spectrallinien, das continuirliche Spectrum und die sogenannte multiple Resonanz bei electrischen Schwingungen zu erklären, haben andere Forscher wie E. Wiedemann<sup>4)</sup> und O. Knoblauch<sup>5)</sup> den Einfluss der Däm-

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. 56. p. 741. 1895.

2) Jaumann, Wied. Ann. 53. p. 832. 1894; 54. p. 178. 1895.

3) Garbasso, Atti R. Acc. delle Scienze Torino 30. p. 100 bis 106. 1895.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 38. p. 177. 1889.

5) O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 195. 1895.

pfung auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes in erhöhtem Maasse in Betracht gezogen. Es fragt sich nun, ob die aus den Theorien von v. Lommel berechneten Dämpfungen übereinstimmen mit den Dämpfungsconstanten, die man aus der Dauer des Nachleuchtens nach Entfernung der erregenden Ursache, d. h. aus der Phosphoreszenz ermitteln kann.

Da nach v. Lommel bei den Fluorescenzen „erster Art“ die dunkelste Stelle im Absorptionsspectrum die Lage der ungedämpften Eigenschwingung der fluorescirenden Substanzen angiebt und das Fluoreszenzlicht die zu dieser Absorption gehörige gedämpfte Lichtemission ist, so braucht man nach ihm, um die Dämpfungsconstante dieser Körper zu berechnen, nur die Schwingungszahlen oder die Wellenlängen einerseits des Absorptionsmaximums, andererseits des Intensitätsmaximums im Spectrum des Fluoreszenzlichtes zu ermitteln.

Die so berechnete Dämpfungsconstante, welche die Reciproke der Zeit ist, bis zu der die Intensität auf  $1/e$  herabsinkt, muss übereinstimmen mit der aus der Dauer des Nachleuchtens ermittelten.

Um dies zu prüfen, habe ich, da keine Substanz in flüssiger Lösung Phosphoreszenz zeigt, die fluorescirenden Körper nach dem Vorgang von E. Wiedemann<sup>1)</sup> durch Eintrocknenlassen in Gelatine zum Nachleuchten gebracht. Auch bei den so dargestellten festen Lösungen kann man aus den Absorptions- und Fluoreszenzmaxima nach der v. Lommel'schen Theorie die Dämpfung berechnen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie E. v. Lommel<sup>2)</sup> angegeben hat. Zur Berechnung der Dämpfungsconstanten  $k$  habe ich die jüngst abgeleitete Formel von v. Lommel<sup>3)</sup> benutzt:

$$k = \frac{\pi v}{\lambda^2 \lambda_1} \sqrt{(\lambda_1^2 + 3\lambda_0^2)(\lambda_1^2 - \lambda_0^2)},$$

hier bedeuten  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Absorptionsmaximums,  $\lambda_1$  die des Fluoreszenzmaximums und schliesslich  $v$  die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**. p. 446. 1888.

2) Vgl. E. Linhardt, Diss. Erlangen p. 8. 1882.

3) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56**. p. 744. 1895.

	$\lambda_1$	$\lambda_0$	$k = 10^{13} \cdot \text{sec}^{-1} x$
Naphtalinroth in Wasser	0,000593	0,000571	89,8
Naphtalinroth in Gelatine	0,000608	0,000580 <sup>1)</sup>	94,5
Purpurin in Aether	0,000544	0,000522	102,7
Purpurin in Alaun	0,000572	0,000546	104,2
Purpurin in Gelatine	0,000593	0,000550	106,2
Eosin in Wasser	0,000543	0,000518	110,5
Eosin in Gelatine	0,000550	0,000522	112,1
Fluorescein in Wasser	0,000517	0,000495	111,2
Fluorescein in Gelatine	0,000519	0,000494	114,4
Uranglas	0,000535	0,000497	143,0

Sämmtliche Gelatinepräparate leuchteten ziemlich lange nach, ungefähr  $\frac{1}{2}$  bis 1 Sec.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die berechneten Dämpfungsconstanten sowohl in wässriger, als auch in Gelatine-lösung von gleicher Grössenordnung oder mit anderen Worten, die Intensität des Phosphorescenzlichtes müsste der Theorie nach in beiden Fällen gleich schnell auf 0 herabsinken. Dies ist jedoch, wie die Versuche ergaben, nicht der Fall; denn in wässriger Lösung zeigte keins der untersuchten Präparate ein Nachleuchten, während dasselbe in fester Lösung ziemlich lange anhält.

Da nun aus meinen Versuchen über die Fluorescenz von festen Lösungen (p. 106) hervorgeht, dass in den meisten Fällen das Lösungsmittel nur auf die *Intensität* des Fluorescenzlichtes von Einfluss ist und nur in geringem Grade das Luminescenzlicht selbst verändert, so liegt es nahe, anzunehmen, dass die von E. v. Lommel berechnete Dämpfung im wesentlichen nur von Vorgängen innerhalb des Molecüls herrührt und kaum in Zusammenhang steht mit der intermolecularen Dämpfung, welche für die Phosphorescenz von besonderer Wichtigkeit ist.

#### Schluss.

Aus den obigen Versuchen folgt, dass bei den untersuchten Körpern die Absorptions- und Fluorescenzspectra nicht die Lage haben, wie sie die v. Lommel'sche Theorie verlangt, und ferner, dass auch die theoretisch berechneten Dämpfungsconstanten nicht mit den experimentell gefundenen überein-

1) Fluorescenz war nicht sehr intensiv.

stimmen. Es scheint also die Auffassung v. Lommel's, nach der die Fluorescenz durch Resonanz- und Differenzschwingungen zu Stande kommen soll, nicht ohne weiteres durch den Versuch bestätigt zu werden. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, dass die in so scharfsinniger Weise von E. v. Lommel herbeigezogenenen Analogien zwischen akustischen und optischen Phänomenen nicht in allen Punkten ausreichend sind. Gleichwohl enthalten die Abhandlungen von v. Lommel eine solche Fülle von richtigen Gedanken, dass ihr Studium auf jeden äusserst anregend wirkt. Hat doch gerade in jüngster Zeit der von v. Lommel zuerst in die Lehre vom Leuchten eingeführte Gedanke, dass die Molecüle beim Schwingen eine Dämpfung erleiden, die schönsten Früchte gezeitigt, sodass die Vermuthung naheliegt, dass dieser Begriff von fundamentaler Bedeutung für alle Luminescenzerscheinungen ist.

#### V. Ergebnisse.

1. Alle Körper vermögen zu fluoresciren, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel hineinbettet.

2. Die Körper fluoresciren im allgemeinen nur so lange, als dieselben gelöst sind. Auf Wolle, Papier, Seide etc., wo wir es mit Adsorptionsvorgängen zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet.

3. Die v. Lommel'sche Theorie der Fluorescenz wird durch die Versuche nicht bestätigt.

In Betreff der übrigen Ergebnisse muss auf p. 114—117 verwiesen werden.

Erlangen, Physikal. Institut im Februar 1896.

---

## 7. Theoretische Untersuchungen über Licht; von Paul Glan.

### VIII. Schwache Absorption von ultraviolettem Licht.

Wir wollen jetzt den Vernichtungsindex  $j:4l$  für bisher nicht behandelte Stoffe für diejenigen Strahlen aufsuchen, deren Schwingungsdauer mit derjenigen sehr rasch schwingenden ultravioletten Lichtes übereinstimmt, unter der Annahme, dass sie für diese Wellen als schwach absorbirend in dem bisher angegebenen Sinne betrachtet werden können. In diesem Falle kann die Gleichung (III) der vorherigen Untersuchungen zur näherungsweise theoretischen Bestimmung des Vernichtungsindex  $j:4l$  angewandt werden und es soll das im Folgenden für Wellen der in diesen Untersuchungen besprochenen Wellenbewegung geschehen, deren Länge im Weltenraume  $0,0_5$  cm beträgt.

#### Muskel.

Der Leitungsindex für Wärme  $k$  ist nach Adamkiewicz zweimal kleiner als der des Wassers. Unter Zugrundelegung des zuvor angegebenen ermittelten Werthes dieses Leitungsindex für Wasser finde ich danach den Leitungsindex des Muskels für Wärme gleich  $0,0_6585$ . Die spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Adamkiewicz beim Muskel  $0,7692$ , nach Rosenthal  $0,825$ ; sie kann also im Mittel für den Muskel gleich  $0,7971$  gesetzt werden. Für seine Dichte  $s$  fand ich als Mittel mehrerer Bestimmungen derselben den Werth  $1,07$ . Den Brechungsindex des Muskels, für den mir ein durch Versuche bestimmter Werth desselben nicht bekannt wurde, habe ich nach der besonders von Landolt nachgewiesenen Regel berechnet, dass das Refraktionsäquivalent der Mischung gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile ist. Hierbei ist der Muskel zusammengesetzt betrachtet aus 78 Proc. Wasser und einem festen Bestandtheile, als dessen Hauptmasse Myosin anzusehen ist. Für den zu dieser Berechnung erforderlichen Werth des Brechungs-

index des Myosins, eines eiweissartigen Körpers, habe ich den des Eiweisses des Huhnes angenommen, denn Vitellin, das Albumin des Eigelbs, scheint dem Myosin verwandt; nach Brewster ist der Brechungsindex desselben 1,361. Nach jener Regel ergibt sich danach der Brechungsindex des Muskels gleich 1,3452 und für seinen Vernichtungsindex demnach die Gleichung:

$$j:4l = 0,04942 \quad \text{für} \quad 4l_0 = 0,05 \text{ cm.}$$

Mit diesem Werthe desselben bestimmt sich der Schwächungsindex des Muskels  $\varepsilon^{-j:2l}$  zu 0,9060. Eine Schicht von 1 cm Dicke würde also danach etwa ein Zehntel der betrachteten Wellenbewegung vernichten und der Muskel *verhielte sich diesen Wellen gegenüber ähnlich, wie gegen die von Röntgen entdeckten Strahlen.*

Für Glas ergibt sich mit den früher mitgetheilten Werthen von  $h, n, s, c_p$  für die Wellenlänge  $4l_0 = 0,05$  cm im Weltenraume, der Vernichtungsindex  $j:4l$  gleich 0,3902 und der Schwächungsindex zu 0,3389. Es würde also die Stärke dieser Wellenbewegung beim Fortschreiten um 1 cm auf ein Drittel der anfänglichen Stärke abgeschwächt. Es *vernichtet* folglich *diese Wellen stärker als der Muskel.* Die hier betrachtete Wellenbewegung *verhält sich demnach diesen Stoffen gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen*, denn Spies konnte einen in eine Hand eingedrungenen Glassplitter, der in ihr verwachsen war, vermittelst dieser schattenwerfenden Strahlen photographisch wiedergeben.

#### Marmor.

Der Leitungsindex für Wärme ist angegeben zu

0,00728	von K. Yamagawa
0,0017	im Polytechnischen Notizblatt
0,00115	von Forbes
0,0048	„ Péclet
0,0097	„ Depretz
0,0077	„ Depretz
0,0047—0,0056	für oberschlesischen Marmor
0,005873	für carrarischen Marmor von G. Grassi
0,005419	im Mittel.

Seine Dichte ist im Mittel 2,685 und seine specifische Wärme im Mittel der wenig abweichenden Bestimmungen von Thoulet

und Lagarde und Regnault 0,21404 bei constantem Atmosphärendruck. Aus Messungen der verhältnissmässigen Stärke des unter verschiedenen Einfallswinkeln von schwarzem polirten Marmor gespiegelten Lichtes von Bouguer habe ich den Brechungsindex des Marmors mit Hülfe der Fresnel'schen Formeln zu 1,348 bestimmt. Danach ergiebt sich für die Wellenlänge  $4l_0 = 0,0,5$  cm für Marmor:

$$j:4l = 0,6075.$$

*Der kohlensaure Kalk schwächt danach die betrachtete Wellenbewegung viel mehr als Fleisch.* Der Schwächungsindex  $\epsilon^{-j:2l}$  ist danach 0,2967.

#### Gyps.

Der Leitungsindex für Wärme ist nach Péclet 0,0,11945 und nach G. Grassi für Gypspaste 0,0,9174, und also im Mittel beider Bestimmungen gleich 0,0,1056. Die Dichte des Gypses ist 2,32 und seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Kopp 0,259, nach Neumann 0,2728, also letztere im Mittel gleich 0,2659. Die Doppelbrechung des zweiaxigen Gypses ist schwach und wir werden deshalb näherungsweise auf ihn die für Nichtkrystalle gültige Formel (III) anwenden können. Als Mittel seiner nicht sehr verschiedenen Hauptbrechungsindices nach Dufet für die Fraunhofer'sche Linie  $G$  ergiebt sich der Werth 1,53418. Mit diesen Werthen wird:

$$j:4l = 0,1664 \quad \text{für } 4l_0 = 0,0,5 \text{ cm}$$

und der Schwächungsindex des Gypses  $\epsilon^{-j:2l}$  wird danach 0,7170. Auch *der wasserhaltige schwefelsaure Kalk schwächt demnach die betrachtete Wellenbewegung in stärkerem Maasse als Fleisch.*

#### Anhydrit.

Der Leitungsindex desselben für Wärme ist nach J. Thoulet 0,01267. Seine Dichte ist 2,96, die des geglühten Gypses 2,97, sie kann also im Mittel zu 2,965 angenommen werden. Die specifische Wärme des geglühten Gypses bei constantem Atmosphärendruck ist nach Regnault 0,19656, diejenige des wasserfreien schwefelsauren Kalkes gleich 0,178 nach Kopp;  $c_p$  kann beim Anhydrit demnach gleich 0,18756 genommen werden. Die Doppelbrechung des zweiaxigen Anhydrits ist zwar stärker

als die des Gypses, aber nicht so bedeutend, dass nicht zur Erlangung eines ersten Näherungswerthes für den Vernichtungsindex  $j:4l$  die für Nichtkrystalle geltende Gleichung (III) angewandt werden könnte. Als Mittelwerth der von M. Lévy und Lacroix angegebenen Werthe der Hauptbrechungsindices des Anhydrits für die Fraunhofer'sche Linie  $F$  ergibt sich 1,59142. Danach wird der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0,2420 \quad \text{für} \quad 4l_0 = 0,05 \text{ cm}$$

und der Schwächungsindex für diese Wellenlänge der betrachteten Wellenbewegung gleich 0,6163.

*Der wasserfreie schwefelsaure Kalk schwächt also diese Wellenbewegung viel mehr als der Muskel.*

Horn (Haare, Nägel, Epidermis, Hufe, Federn).

Horn, Haare, Nägel, Epidermis, Hufe, Federn sind chemisch sehr nahe gleich und wir werden deshalb die nach der vorigen Theorie für Horn erhaltenen Werthe annähernd auch für die anderen Stoffe gültig ansehen können. Für Horn besitzen wir die Kenntniss der meisten zur theoretischen Berechnung des Schwächungsindex nöthigen physikalischen Daten. Den Leitungsindex für Wärme bestimmte Forbes zu 0,0870. Seine Dichte ist nach Kapff 1,295, sein Brechungsindex nach Brewster 1,565, nach Wollaston 1,58, also im Mittel 1,5725. Seine specifische Wärme berechnete ich aus seiner chemischen Zusammensetzung nach Neumann's Regel gleich 0,2238. Danach ergibt sich der Schwächungsindex und der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0,03071 \quad \text{für} \quad 4l_0 = 0,05 \text{ cm}$$

und

$$\epsilon^{-j:2l} = 0,9404 \quad \text{für} \quad 4l_0 = 0,05 \text{ cm}.$$

*Nägel, Epidermis, Haare, Horn, Hufe, Federn sind danach für die betrachtete Wellenbewegung in gleichem Maasse oder etwas mehr durchlässig als der Muskel.*

Holz.

Die verschiedenen Holzarten zeigen verschiedenes physikalisches Verhalten nach verschiedenen Richtungen; die Be-



stimmung ihrer Vernichtungsindices in der bisherigen Weise kann deshalb nur als eine erste, ein mittleres gleiches Verhalten der Hölzer nach verschiedenen Richtungen annehmende, betrachtet werden.

*Kiefernholz.* Sein Leitungsindex für Wärme nach der Lösung ist nach Forbes gleich  $0,0,30$  und im Radius  $0,0,88$ , als sein mittlerer Werth ergibt sich demnach  $0,0,194$ . Die Dichte des ganz trockenen Kiefernholzes habe ich gleich  $0,588$  genommen. Da Cellulose der Hauptbestandtheil aller Pflanzen ist, nehme ich dessen Brechungsindex als den des Holzes.

Aus der bekannten chemischen Zusammensetzung der Cellulose habe ich nach der vor allem von Landolt gegebenen Regel zur Ermittlung des Refractionsäquivalentes eines zusammengesetzten Körpers aus den Refractionsäquivalenten seiner Bestandtheile unter Benutzung der von Landolt und Haagen angegebenen Werthe der Refractionsäquivalente der chemischen Elemente, aus denen die Cellulose besteht, das Brechungsvermögen derselben ermittelt und dann unter Zugrundelegung des mittleren specifischen Gewichtes mehrerer lufttrockenen Holzarten nach Karmarsch, das sich danach zu  $0,7586$  ergibt, den Brechungsindex der Cellulose zu  $1,2489$  bestimmt. Die specifische Wärme des Kiefernholzes bei constantem Atmosphärendruck habe ich gleich dem Mittel derjenigen des Eichenholzes und Tannenholzes genommen, die von Mayer beziehlich zu  $0,570$  und  $0,654$  bestimmt wurden, also gleich  $0,612$  gesetzt, weil seine Dichte etwa die mittlere der letzten beiden Holzarten ist. Danach ergibt sich der Vernichtungsindex des Kiefernholzes für die Wellenlänge  $4 l_0 = 0,0,5$  cm im Weltall

$$j:4l = 0,02762;$$

der Schwächungsindex für diese Wellenlänge der betrachteten Wellenbewegung gleich  $0,9462$ . Demnach lässt ein Brett von Kiefernholz von 1 cm Dicke 94,6 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch und ein Block dieses Holzes von einem Decimeter Dicke 57,55 Proc.

Es verhält sich also Kiefernholz diesen Strahlen gegenüber, wie gegen die von Röntgen entdeckten, der dicke Holzblöcke für letztere noch durchlässig fand.

*Nussholz.* Der Leitungsindex für Wärme ist von G. Grassi zu 0,0<sub>3</sub>4650 und von Lees für Wallnussholz zu 0,0<sub>3</sub>36 bestimmt worden und sein mittlerer Werth ergibt sich danach gleich 0,0<sub>3</sub>4125. Die Dichte des Nussholzes wird von G. Grassi zu 0,666, nach einer anderen Angabe gleich 0,68 angegeben; sie wird danach im Mittel 0,673. Da sie nahe gleich der des Eichenholzes ist, habe ich als spezifische Wärme des Nussholzes diejenige des Eichenholzes 0,570 genommen. Danach wird der Vernichtungsindex des Nussholzes

$$j:4l = 0,05508 \quad \text{für} \quad 4l_0 = 0,0_5 \text{ cm}$$

und sein Schwächungsindex  $e^{-j:2l}$  gleich 0,8958. Ein Brett aus Nussholz von 1 cm Dicke lässt folglich 89,58 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch, ein Block von Nussholz von 1 dm Dicke 33,24 Proc.

*Nussholz ist also für die hier betrachteten Strahlen beträchtlich undurchlässiger als Kiefernholz. Auch die von Röntgen entdeckten verhalten sich diesen beiden Holzarten gegenüber in gleicher Weise. Nach Versuchen von Schultz-Henke lässt Kienholz, stark von Harz durchdrungenes Kiefernholz, letztere Strahlen gut hindurch, Nussbaumholz ist jedoch für sie erheblich undurchlässiger.*

*Mahagoniholz.* Das in den Handel gebrachte Mahagoniholz soll sich durch Härte, Dichte, Feinheit des Gefüges sehr unterscheiden. Der mit bestimmten Werthen der physikalischen Constanten berechnete Vernichtungsindex des Mahagoniholzes wird deshalb nur als ein im Mittel für verschiedene derartige Holzarten geltender zu betrachten sein. Die Dichte des Mahagoniholzes nahm ich zu 1,06 an. Für seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck setzte ich diejenige des gleichfalls sehr schweren und harten Palmenholzes, die A. Zinger und J. Schtschegljaew zu 0,4194 bestimmte. Mit diesen Werthen ergibt sich

$$j:4l = 0,05416$$

und der Schwächungsindex gleich 0,8974, das Schwächungsverhältniss für eine Schicht Mahagoniholz von 1 dm Dicke zu 33,85 Proc. hindurchgegangenen Strahlen von den auffallenden.

*Das Mahagoniholz schwächt also die hier untersuchte Wellenbewegung stärker als Kiefernholz oder Kienholz. Nach den Versuchen von Schultz-Henke ist jedoch Mahagoniholz auch für die von Röntgen entdeckten Strahlen weniger durchlässig als Kienholz.*

*Pappelholz.* Die Dichte desselben gibt G. Grassi zu 0,545 an, ausserdem fand ich sie zu 0,38 angegeben; daraus folgt als mittlerer Werth der Dichte 0,4625. Da es hierin dem Tannenholz gleicht, habe ich für seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck diejenige des Tannenholzes 0,654 genommen, Den Leitungsindex für Wärme bestimmte G. Grassi zu 0,0<sub>3</sub>4159. Danach wird

$$j:4l = 0,07042,$$

sein Schwächungsindex 0,8685; eine Schicht Pappelholz von 1 dm Dicke lässt 24,46 Proc. des auffallenden Lichtes hindurch.

*Tannenholz.* Die Dichte der Edeltanne wird zu 0,45, diejenige der Rothtanne zu 0,498, die von Tannenholz von Karmarsch zu 0,481 im trockenen Zustande angegeben und daraus ergibt sich als mittlere Dichte 0,47633. Der Leitungsindex für Wärme nach der Länge wird von Péclet zu 0,0<sub>3</sub>4722, senkrecht zu ihr zu 0,0<sub>3</sub>2583 angegeben und kann danach im Mittel gleich 0,0<sub>3</sub>31525 genommen werden. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Mayer 0,654. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0,05133$$

und der Schwächungsindex 0,9016. Eine Schicht Tannenholz von 1 dm Dicke liesse demnach 35,46 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch und stände in Bezug auf seine Durchstrahlbarkeit für die untersuchte Wellenbewegung zwischen Kiefernholz und Mahagoniholz.

*Eichenholz.* Der Leitungsindex für Wärme ist von Lees, der seinen Werth im Verhältniss zum Marmor angiebt, unter Zugrundelegung des zuvor angegebenen Werthes dieses Leitungsindex für Marmor für die Richtung senkrecht zur Faser und den Ringen zu 0,0<sub>3</sub>4817, für die Richtung senkrecht zur Faser und parallel den Ringen zu 0,0<sub>3</sub>5522 und für die Richtung

parallel der Faser zu  $0,0_{,1034}$  bestimmt worden, ferner von G. Grassi zu  $0,0_{,6828}$  und von Pécelet zu  $0,0_{,5681}$  für die Richtung senkrecht zur Länge ermittelt worden. Im Mittel ist danach der Leitungsindex für Wärme beim Eichenholz  $0,0_{,66376}$ . Seine Dichte im trockenen Zustande gibt G. Grassi zu  $0,961$ , Karmarsch gleich  $0,950$  an, für trockenes Holz der Steineiche fand ich sie zu  $0,760$  und für altes Eichenholz zu  $1,17$  angegeben. Sie ergibt sich danach im Mittel zu  $0,96025$ . Die spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck bestimmte Mayer gleich  $0,570$ . Daraus ergibt sich der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0,06211,$$

der Schwächungsindex gleich  $0,8830$  und eine Schicht von  $1$  dm Dicke lässt  $28,87$  Proc. der auffallenden Strahlen der hier untersuchten Art hindurch.

*Ahornholz.* Die Dichte des lufttrockenen Ahornholzes ist nach Karmarsch  $0,645$ , Lees gibt die des Ahornholzes zu  $0,637$  und  $0,607$  an, nach einer anderen Angabe beträgt sie  $0,65$  und sie ist danach im Mittel  $0,634$ . Der Leitungsindex für Wärme parallel der Faser ist nach Lees  $0,0_{,12330}$ , senkrecht zur Faser und den Ringen  $0,0_{,5522}$  und senkrecht zur Faser und parallel den Ringen  $0,5457$ . Ihr mittlerer Werth ist danach  $0,0_{,7770}$ . Nach Angaben von Tyndall lässt sich der mittlere Werth der relativen Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Holzarten und einiger anderen Stoffe bestimmen. Wenn man dem Leitungsindex für Wärme der Eiche den zuvor angegebenen Werth beilegt, ergibt sich als mittlerer Werth desselben für Ahornholz  $0,0_{,6575}$  und also als Gesamtmittel  $0,0_{,7173}$ . Da diese Holzart ihrer Dichte nach dem Tannenholz viel näher steht als dem Eichenholze, habe ich als Werth ihrer specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck diejenige des Tannenholzes genommen. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0,08862$$

und der Schwächungsindex gleich  $0,8375$ . Eine Schicht Ahornholz von  $1$  dm Dicke lässt  $16,99$  Proc. der auffallenden Strahlen dieser Gattung hindurch.

*Fichte.* Die Dichte des ganz trockenen Fichtenholzes wird zu 0,5096 angegeben. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach einer Angabe von Tyndall gleich dem des Ahornholzes zu setzen, seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich der des Tannenholzes. Dann ergibt sich:

$$j:4l = 0,1103, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8020.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke dieses Holzes lässt 11,02 Proc. der auffallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

*Birke.* Seine Dichte im lufttrockenen Zustande wird von Karmarsch zu 0,738 angegeben, sein Leitungsindex für Wärme ergibt sich nach Angaben von Tyndall für amerikanisches Buchenholz zu 0,0,6699. Seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck kann entsprechend seiner Dichte als mittlere zwischen Eichen- und Tannenholz gleich 0,612 angenommen werden. Dann wird:

$$j:4l = 0,07597, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8590.$$

Beim Fortgang um 1 dm werden 21,89 Proc. der eintretenden Strahlen der hier untersuchten Art zum Austritt gelangen.

*Buche.* Der Leitungsindex für Wärme der Buche hat nach Tyndall den mittleren Werth 0,0,5796. Ihre Dichte im trockenen Zustande ist nach Karmarsch 0,750, nach anderen Angaben 0,59 und 0,724, also im Mittel 0,688. Diesem Werthe entsprechend kann seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck als mittlere zwischen der des Tannen- und Eichenholzes gleich 0,612 gesetzt werden. Daraus ergibt sich der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0,07051,$$

der Schwächungsindex  $\varepsilon^{-j:2l}$  gleich 0,8685. Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 24,41 Proc. der eintretenden Strahlen dieser Art hindurch.

*Ebenholz.* Der Leitungsindex für Wärme ist nach Tyndall 0,0,6333 im mittleren Werth. Seine Dichte wird zu 1,23 und 1,187 angegeben und ergibt sich danach im Mittel gleich 1,2085. Seiner grossen Dichte nach kann seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich derjenigen des schweren Palmenholzes genommen werden. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0,06401, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8798.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 27,80 Proc. der einfallenden Strahlen hindurch.

*Buchsbaumholz.* Der Leitungsindex für Wärme parallel der Faser ist nach Lees  $0,0,8667$ , senkrecht zur Faser und parallel den Ringen  $0,0,6163$  nach ihm; als mittlerer, sich aus Bestimmungen nach den drei Hauptrichtungen ergebender Werth dieses Index finde ich nach Tyndall  $0,0,6443$  und danach als Gesamtmittel  $0,0,68318$ . Die Dichte wird von Lees zu  $0,790$  und  $0,754$  angegeben, nach anderer Angabe ist sie  $1,33$ ; daraus ergibt sich als ihr mittlerer Werth  $0,9566$  . . . und als spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck kann danach diejenige des Eichenholzes genommen werden. Danach wird

$$j:4 = 0,06416,$$

der Schwächungsindex  $\varepsilon^{-j:2l}$  gleich  $0,8796$ ; eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 27,72 Proc. der auffallenden Strahlen dieser Gattung hindurch.

*Ulme.* Nach einer Angabe ist die Dichte des trockenen Ulmenholzes  $0,5749$  und danach kann seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich der des Tannenholzes gesetzt werden. Der Leitungsindex für Wärme ist nach Tyndall im Mittel  $0,0,5541$ . Daraus ergibt sich

$$j:4l = 0,07550, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8597.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 22,09 Proc. der Strahlen der hier untersuchten Gattung hindurch.

Alle hier behandelten Holzarten, mit Ausnahme des Kiefernholzes, sind danach stärker absorbirend als Horn, Haare, Nägel, Epidermis, Hufe, Federn für die hier betrachteten Wellen. Diesen Stoffen lässt sich wohl auch das Leder hinzufügen, dessen Verhalten ähnlich dem der Epidermis angenommen werden kann. *Danach wäre Leder im allgemeinen durchsichtiger für die betrachteten Wellen als Holz. Sie verhalten sich danach dem Leder gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Spiess photographirte mit diesen Strahlen einen Schlüssel und ein Geldstück in der Goldtasche eines Portemonnaies, die wie der Bügel der Goldtasche auf der Photographie klar erkennbar waren. Nach Hrn. Neuhauss steckt man die*

photographischen Platten nicht in Holzkassetten, sondern in ein einfaches Futteral von schwarzem Leder und erhält so schärfere Contouren. Das letztere bezeugt aber die bessere Durchlassfähigkeit des Leders als die des Holzes für die von Röntgen entdeckten Strahlen.

#### Knochen.

Sie bestehen zum grössten Theil aus Kalksalzen und bestehen im wesentlichen aus 58 Proc. phosphorsaurem, 8 Proc. kohlensaurem Kalk und 33,3 Proc. organischen Substanzen. Die Leitungsindices für Wärme der verschiedenen Kalksalze, welche bestimmt sind, die zuvor mitgetheilten des kohlen-sauren, wasserfreien und wasserhaltigen schwefelsauren Kalkes übertrifft die mittleren der verschiedenen Holzarten und denjenigen des Muskels.

Wir werden näherungsweise als seinen Werth für Knochen denjenigen des kohlen-sauren Kalkes setzen können, der ja auch in den Knochen enthalten ist und der in der Mitte zwischen denen des wasserfreien und wasserhaltigen schwefel-sauren Kalkes steht. Wir können auch den zuvor benutzten Brechungsindex des Marmors für Knochen gültig ansehen, und auch des ersteren specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck, denn diejenige des Marmors, Gypses und Anhydrites sind nicht sehr verschieden. Die Dichte der Knochen ist nach Gehler 1,656, nach anderen Angaben liegt sie zwischen 1,87 und 1,97; im Mittel wird sie danach 1,788. Daraus ergibt sich

$$j:4l = 0,9122, \quad e^{-j:2l} = 0,1613.$$

Eine Knochenschicht von 1 dm Dicke lässt danach etwa ein Sechstel der einfallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch und sie vernichtet ungefähr fünf und ein halb mal mehr von diesen Strahlen als eine gleich dicke Muskelschicht. Sie verhalten sich demnach diesen Stoffen gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Eine Knochenschicht von 1 dm Dicke würde fast nichts von diesen Strahlen hindurchlassen, nämlich 0,0<sub>5</sub>12 Proc.

Es ist anzunehmen, dass auch andere Kalk enthaltenden Körper weniger durchlässig für die hier betrachteten Wellen sein werden, Wellen, welche sich bisher noch stets in Bezug



auf ihre Absorbirbarkeit als von gleicher Beschaffenheit mit den von Röntgen entdeckten Strahlen erwiesen haben. Es fand auch Neusser, dass die *Kalksalze enthaltenden Blasensteine* — sie bestehen aus Harnsäure, harnsauren Salzen, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk, der auch in den Knochen enthalten ist, und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia — *wenig durchlässig* für diese Strahlen sind.

*Dagegen schliessen sich die allein aus organischen Stoffen bestehenden Gallensteine, aus Cholesterin gebildet, den bisher betrachteten, wenig absorbirenden organischen Körpern an. Sie schwächen denn auch die von Röntgen entdeckten Strahlen viel weniger als Blasensteine, wie Neusser fand, und gleichen also darin jenen für sie durchsichtigeren organischen Stoffen.*

#### Elfenbein.

Die Dichte desselben schwankt von 1,80 bis 1,92; ihr mittlerer Werth ist also 1,86. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach einer Angabe von Tyndall in der früher angegebenen Weise berechnet 0,0<sub>3</sub>6211; seiner specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich den für Knochen angenommenen Werth beigelegt. Der Brechungsindex des sehr geringe Doppelbrechung zeigenden Elfenbeins ist nach F. Kohlrausch 1,53995 im Mittel. Danach wird der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0,1498, \quad e^{-j:2l} = 0,7410.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

Eine Schicht von 1 cm Dicke lässt danach etwa zweiundeinhalbmal weniger hindurch als eine Muskelschicht von derselben Dicke, fünfmal weniger als Kiefernholz von gleicher Dicke und ungefähr zweiundeinhalbmal weniger als die stärker absorbirenden Hölzer.

#### Kork.

Seine Dichte ist nach Muschenbroek 0,24, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach A. Zinger und J. Schtschegljaew 0,4852. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach Forbes 0,0<sub>3</sub>717, nach E. Lees 0,0<sub>3</sub>13; sein mittlerer Werth ist danach 0,0<sub>3</sub>4235. Da sein Hauptbestand-



theil unreine Cellulose ist, können wir ihm den zuvor für Holz angewandten Brechungsindex desselben beilegen. Dann wird

$$j:4l = 0,1864, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,6888.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke würde nur 2,4 Proc. der untersuchten Wellen hindurchlassen.

#### Papier — Spielkarten.

Der Leitungsindex für Wärme für Papier ist von Lees zu 0,0<sub>3</sub>31 und von Péclet zu 0,0<sub>3</sub>1195 bestimmt worden. Sein mittlerer Werth ist danach 0,0<sub>3</sub>21475. Auch dem Leitungsindex der Wärme für Spielkarten kann dieser Werth beigelegt werden, da sie im wesentlichen aus Papier zusammengesetzt sind. Auch ihre anderen hier benutzten physikalischen Constanten können aus diesem Grunde gleich denen des Papiers genommen werden. Da letzteres hauptsächlich aus Pflanzenfasern, z. B. Flachsfasern, besteht, kann seine Dichte gleich derjenigen, vor allem zu demselben verwandten Flachsfaser, also gleich 1,5 gesetzt werden. Da es wesentlich aus Cellulose besteht und an Dichte den gleichfalls aus diesem hauptsächlich gebildeten schweren Hölzern nahe steht, kann seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich derjenigen eines schweren Holzes, z. B. des Palmenholzes, genommen und also gleich 0,4194 gesetzt werden. Der Brechungsindex kann als derjenige der Cellulose angenommen werden, wie er vorher für die verschiedenen Holzarten angewandt worden ist. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0,01749,$$

der Schwächungsindex  $\varepsilon^{-j:2l}$  ist 0,9656; eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 70,48 Proc. der auffallenden Strahlen der hier betrachteten Art hindurch.

*Papier und Spielkarten sind danach von den bisher untersuchten Stoffen am durchsichtigsten für diese Strahlen. Sie verhalten sich also ihnen gegenüber in dieser Hinsicht wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Er fand Papier für sie sehr durchlässig, sodass sie ein ungebundenes Buch von etwa 1000 Seiten in merklicher Menge durchdrangen, wie auch ein doppeltes Whistspiel.*

## Deckelpappe.

Ihr Leitungsindex für Wärme ist zu 0,0<sub>3</sub>453 bestimmt worden. Da sie aus Papiermasse besteht, dem zur Erhöhung der Härte und des Gewichtes Thon und Kreide beigemischt sind und letztere wohl die Dichte der zu Pappe verwandten Papiermasse erhöhen, aber ihre specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck vermindern dürften, werden wir annähernd dem Bruch  $n^3:sc_p$  für Pappe denselben Werth beilegen dürfen, wie für Papier. Dann wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0,03689, \quad s^{-j:2l} = 0,09288.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 47,81 Proc. der einfallenden Strahlen der untersuchten Gattung hindurch. *Die beiden Deckel eines Buches vernichten nur ein paar Procent der hindurchgehenden Wellen dieser und es verhält sich auch Pappe diesen Strahlen gegenüber wie gegen die von Röntgen entdeckten.*

## Hartgummi — Ebonit.

Die Dichte des Ebonits oder Hartgummis ist zu 1,17704 von F. Campanile bestimmt worden, sein Leitungsindex für Wärme zu 0,0<sub>4</sub>89, zu 0,0<sub>3</sub>36 von Stefan, zu 0,0<sub>3</sub>37 von Forbes und zu 0,0<sub>3</sub>40 von Lees; sein mittlerer Werth ergibt sich danach gleich 0,0<sub>3</sub>2507. Seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck bestimmten A. M. Mayer zu 0,33125 und A. Zinger und J. Schtschegljaew zu 0,3387; sie ergibt sich danach im Mittel gleich 0,334975. Sein Brechungsindex ist aus Reflexionsversuchen zu 1,568, von Jellet zu 1,611, durch prismatische Beobachtungen von Lebedew zu 1,6 und ebenso von E. Ayrton und J. Perry bestimmt worden und wird demnach im Mittel 1,6037. Daraus folgt für den Vernichtungsindex der Werth:

$$j:4l = 0,06897, \quad s^{-j:2l} = 0,8712.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 25,17 Proc. der einfallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch. Es würde danach gegen sie sich nahezu ebenso wie Ebenholz und Buchsbaumholz verhalten.

Mehrere Centimeter dicke Hartgummischeiben lassen nach Röntgen die von ihm entdeckten Strahlen hindurch. *Hartgummi verhält sich also gegen sie wie gegen die hier untersuchten Wellen.*

#### Vulkanisirter Kautschuk.

Der Leitungsindex für Wärme des *harten grauen vulkanisirten Kautschuks* ist gleich  $0,0,55$  bestimmt worden. Seine Dichte ist nach Graetz 1,244, seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach A. M. Mayer 0,33125. Da er dem Hartgummi chemisch nahe steht, werde ich seinen Brechungsindex dem jenes gleich setzen, was jedenfalls zu einem ersten Näherungswerthe führt. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0,1432, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,7510.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5,7 Proc. der einfallenden Strahlen der untersuchten Gattung hindurch.

Der Leitungsindex für Wärme des *weichen grauen vulkanisirten Kautschuks* ist zu  $0,0,44$  bestimmt worden. Die Dichte, den Brechungsindex, die spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich wie zuvor angenommen. Dann ergiebt sich

$$j:4l = 0,1146, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,7951.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 10,11 Proc. der auffallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

#### Parakautschuk.

E. Lees gibt den Leitungsindex für Wärme des reinen Paragummi zu  $0,0,38$  an, Péclet den des Kautschuks gleich  $0,0,4722$ . Als sein mittlerer Werth für Kautschuk ergiebt sich danach  $0,0,4261$ . Die spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck des gekneteten Parakautschuks geben H. Gee und L. Terry zu  $0,481$  an. Die mittlere Dichte des nicht vulkanisirten Kautschuks wird zu  $0,955$  angegeben. Da der Kautschuk dem Kopal chemisch nahe verwandt ist, habe ich dessen Brechungsindex als den des Kautschuks näherungsweise angenommen. Derjenige des Kopals ist von Wollaston zu  $1,535$ , von Jamin zu  $1,528$ , von Brewster zu  $1,549$  und von Young gleich  $1,553$  bestimmt worden und sein mittlerer

Werth wird danach 1,54125. Demnach wird für reinen Kautschuk

$$j:4l = 0,08934, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,8363.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 16,75 Proc. der einfallenden Strahlen der betrachteten Gattung hindurch.

#### Schellack.

Den Leitungsindex für Wärme fand Lees gleich 0,0<sub>3</sub>60. Da es den Harzen nachsteht, habe ich seine Dichte gleich dem Mittel derjenigen einiger Harze von bekannter Dichte angenommen. Diejenige des Fichtenharzes ist 1,07, die mittlere des Kopals 1,095; das ergiebt 1,0825 als Mittel. Als specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich für Schellack diejenige des den Harzen nahestehenden Parakautschuks genommen. Den Brechungsindex gibt Wolaston für Schellack zu 1,52, Brewster zu 1,525 an; er wird also im Mittel 1,5225. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0,10695, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,8073.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 11,775 Proc. der auffallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Bei der chemischen Verwandtschaft der verschiedenen Harze werden wir die letzteren Werthe annähernd gültig für die Harze im allgemeinen annehmen können. *Die Harze absorbiren die hier betrachteten Strahlen viel stärker als die Holzarten, mit Ausnahme des ihnen in Bezug auf Schwächungsvermögen für diese Strahlen nahestehenden Ahorn- und Fichtenholzes, im besonderen viel stärker als Kiefernholz oder Kienholz. Diese Strahlen gleichen darin den von Röntgen entdeckten, denn die stärkere Absorption des Harzes im Kienholz machte sich bei Versuchen von Schultz-Henke dadurch bemerkbar, dass bei photographischer Aufnahme mit letzteren Strahlen durch Kienholz hindurch die Harzstreifen im Bilde dunkel blieben.*

#### Russ.

Als Werth des Leitungsindex für Wärme habe ich den der Kohle genommen, der nach Forbes 0,0<sub>3</sub>405 ist, als Werth der specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck denjenigen der Holzkohle, den Regnault gleich 0,2415 fand. Die Dichte des Russes bestimmte W. Rosicky zu 2,33, den

Brechungsindex des Russes gleich 2.389. Danach wird sein Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0,2618, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,5918.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt dann nur 0,527 Proc. hindurch von den Strahlen der untersuchten Art mit der Wellenlänge  $4l_0 = 0,05$  cm im Weltenraume.

Da uns der Brechungsindex für diese Wellen durch unmittelbare Beobachtung für Russ und andere Stoffe unbekannt ist, können wir ihnen für sie den *Brechungsindex Eins* zuschreiben, den Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen und von ihm untersuchten Körper fand, weil sie sich in Bezug auf ihre Durchsichtigkeit jenen gleich erwiesen haben. Mit diesem Werthe des Brechungsindex ergibt sich

$$j:4l = 0,01918, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9622,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 68,14 Proc. der einfallenden Strahlen dieser Gattung hindurch. *Russ ist also für sie sehr durchsichtig und verhält sich also gegen sie wie gegen die von Röntgen entdeckten, nach dem Druckerschwärze den letzteren kein merkliches Hinderniss bereitet.* Tinte dürfte ihrem Gehalt an Eisenvitriol ein grösseres Schwächungsvermögen verdanken für die Strahlen und von Metallsalzen freie Tinten sehr durchsichtig für sie sein.

#### Balsam.

*Canadabalsam.* Nach R. Wachsmuth ist der Leitungsindex für Wärme 0,0325833, seine Dichte 0,989 und seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,349. Sein Brechungsindex ist nach Wollaston 1,525, nach Young 1,532, nach Brewster 1,549 und also im Mittel 1,5366. Dann wird

$$j:4l = 0,07143, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8670,$$

und eine 1 dm dicke Schicht lässt 23,97 Proc. der auffallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich:

$$j:4l = 0,01968, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9614,$$

und 67,44 Proc. austretende von diesen Strahlen aus einer 1 dm dicken Schicht.

*Copaivabalsam.* Seine Dichte ist 0,985, seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,345 und sein

Leitungsindex für Wärme 0,025833 nach R. Wachsmuth. Der Brechungsindex ist gleich 1,507 von Wollaston, gleich 1,514 und 1,516 von Young und gleich 1,528 von Brewster angegeben und danach im Mittel 1,51625. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0,06973, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8698,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 24,79 Proc. der einfallenden Strahlen dieser Art hindurch.

Mit dem Brechungsindex Eins folgt

$$j:4l = 0,0200, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9606,$$

und 67,01 Proc. der auffallenden Strahlen dieser Art liesse eine Schicht von 1 dm Dicke austreten.

#### Oel.

*Mandelöl.* Oleum Amygdalarum dulcium Germanicum. Nach R. Wachsmuth ist seine Dichte 0,915, seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,397, sein Leitungsindex für Wärme 0,0395. Seinen Brechungsindex gibt Wollaston zu 1,469 und 1,470 an, Young zu 1,481, Brewster zu 1,483; er wird danach im Mittel 1,47575 und es ergibt sich

$$j:4l = 0,09192, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8320.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 15,90 Proc. der eintretenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins folgt

$$j:4l = 0,02860, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9444$$

und 56,44 Proc. austretender Strahlen aus einer 1 dm dicken Schicht.

*Oleum Amygdalarum dulcium verum Angelicum.* Seine Dichte ist 0,918, seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,353, sein Leitungsindex für Wärme 0,03405 nach R. Wachsmuth. Als Werth seines Brechungsindex habe ich den vorigen genommen. Dann wird

$$j:4l = 0,1056, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8096,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 12,10 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich

$$j:4l = 0,03288, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9363,$$

und 51,80 Proc. austretender Strahlen dieser Wellen aus einer 1 dm dicken Schicht.

*Mohnöl.* Sein Leitungsindex für Wärme ist 0,0395, seine Dichte 0,919, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,337 nach R. Wachsmuth; sein Brechungsindex ist nach Brewster 1,467, nach Young 1,483 und danach im Mittel 1,474. Daraus folgt

$$j:4l = 0,1077, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,8063;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 11,60 Proc. der eintretenden Wellen dieser Gattung hindurch.

Für den Brechungsindex wird

$$j:4l = 0,03356, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,9352,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 51,11 Proc. dieser Wellen austreten.

*Ricinusöl.* Sein Leitungsindex für Wärme ist 0,0425, seine Dichte 0,961, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,434 nach R. Wachsmuth und sein Brechungsindex ist 1,495 nach Brewster. Demnach wird

$$j:4l = 0,09674, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,8241;$$

eine Schicht von 1 dm lässt 14,44 Proc. dieser Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich

$$j:4l = 0,02924, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,9432,$$

und 55,71 Proc. austretende Strahlen aus einer Schicht von 1 dm Dicke.

*Muscatbutter.* Ihre Dichte ist 0,943, ihre specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,408, ihr Leitungsindex für Wärme 0,03517; ihr Brechungsindex ist nach Young 1,491, nach Wollaston 1,497 und danach im Mittel 1,494. Mit diesen Werthen ergibt sich

$$j:4l = 0,08019, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,8517,$$

und eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 20,12 Proc. von diesen Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4l = 0,02404, \quad \epsilon^{-j:2l} = 0,9530;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 61,84 Proc. von diesen Wellen hindurch.

## Schwefel.

Die Dichte des *festen* nichtkrystallinischen Schwefels ist 1,975, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Dulong 0,1880, nach Regnault 0,1764, nach Kopp 0,163, nach Bunsen 0,1712 und sie ist also danach im Mittel 0,17465; seinen Brechungsindex gibt H. Gordon zu 2,115 und seinen Leitungsindex für Wärme Lees zu 0,0<sub>3</sub>45 an. Daraus ergibt sich

$$j:4l = 0,3247, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,5223,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,15 Proc. der eintretenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4l = 0,03432, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9336,$$

und eine 1 dm dicke Schicht lässt 50,32 Proc. von diesen Wellen hindurch.

Für den *geschmolzenen* Schwefel bestimmte F. Neumann  $k:sc_p$  zu 0,0<sub>2</sub>126. Mit diesem Werthe folgt für den Brechungsindex Eins

$$j:4l = 0,03315, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9358;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 51,53 Proc. dieser Strahlen austreten.

## Paraffin.

Die Dichte des festen Paraffins ist im Mittel 0,906, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Batelli und Martinetti im Mittel 0,4595, sein Brechungsindex nach H. Gordon 1,422. Seinen Leitungsindex für Wärme fand Forbes gleich 0,0<sub>3</sub>141, Lees gleich 0,0<sub>3</sub>61, R. Weber gleich 0,0<sub>3</sub>2294; er ist danach im Mittel 0,0<sub>3</sub>268 und er wird mit diesen Werthen

$$j:4l = 0,05937, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8880;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 30,49 Proc. der untersuchten Wellen austreten.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich

$$j:4l = 0,02065, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9598;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 66,16 Proc. dieser Strahlen hindurch.



## Wachs.

Die mittlere Dichte des festen Wachses ist 0,9635; seine spezifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Person 0,504, nach Gadolin 0,5318 und demnach im Mittel 0,5179. Seinen Leitungsindex für Wärme bestimmte Forbes zu 0,04870, Hopkins zu 0,047360; sein mittlerer Werth ist danach 0,048030. Den Brechungsindex desselben fand Young gleich 1,492 und 1,507, Wollaston gleich 1,542 und 1,535, Malus gleich 1,5123 und er wird danach im Mittel 1,51766. Daraus folgt

$$j:4l = 0,0148, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9706$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 74,36 Proc. der hier untersuchten Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4l = 0,004233, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9914$$

und es treten 91,90 Proc. dieser Wellen aus einer 1 dm dicken Schicht aus. Wachs ist also sehr durchsichtig für sie und schwächt sie noch etwas weniger als Papier.

## Wasser.

Mit den früher angegebenen Werthen für die Anwendung der annähernd gültigen Gleichung (III) zur Berechnung des Vernichtungsindex und mit dem Werthe  $n_H$  des Brechungsindex des Wassers wird für die Wellenlänge  $4l_0 = 0,05$  cm im Weltenraume

$$j:4l = 0,08427, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8449.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 18,53 Proc. dieser Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins folgt

$$j:4l = 0,03465, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9330,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 50,11 Proc. dieser Strahlen hindurch. *Wasser ist demnach sehr durchsichtig in Bezug auf diese Strahlen, denen gegenüber es sich in dieser Hinsicht wie gegenüber den von Röntgen entdeckten verhält, der es sehr durchlässig für letztere fand.*

## Eis.

Nach F. Neumann ist  $k:sc_p$  für Eis gleich 0,001145. Seine Doppelbrechung ist sehr gering und wir können es des-

halb annähernd als nichtkrystallinisch ansehen. Sein Brechungsindex für die Linie  $F$  ist nach Pulfrich 1,314. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0,06833, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8724;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 25,51 Proc. von den betrachteten Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich

$$j:4l = 0,03014, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9415,$$

und eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 54,75 Proc. von diesen Strahlen hindurch. *Wasser und Eis wären danach für sie fast gleich durchlässig.*

#### Schwefelkohlenstoff.

Mit dem Werthe  $n_H = 1,70196$  und den früher angegebenen Werthen von  $k$ ,  $s$ ,  $s_p$  wird

$$j:4l = 0,1833, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,6931;$$

eine 1 dm dicke Schicht lässt 25,59 Proc. der betrachteten Strahlen hindurch.

Mit dem Brechungsindex Eins, den es nach Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen hat, folgt

$$j:4l = 0,03724, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9284,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 47,47 Proc. dieser Strahlen hindurch. *Es ist für sie sehr durchlässig, wie nach den Versuchen von Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen.*

#### Gesteine.

*Schiefer.* Sein Leitungsindex für Wärme ist nach Less 0,0,47, nach Forbes 0,0,81, derjenige des Thonschiefers aus dem Schwarzathale nach Less 0,0,3012 und der des Tafelschiefers von Carlsbad 0,0,3448 nach demselben. Die Dichte des Schiefers wird zu 2,8 und 2,65 angegeben, die des von ihm untersuchten Thon- und Tafelschiefers beziehlich von Lees gleich 2,685 und 2,731. Als mittlere Dichte des Schiefers ergibt sich danach der Werth 2,7165. Den Brechungsindex  $n_D$  des Devonschiefers gibt F. Kohlrausch zu 1,534 an. Danach wird

$$j:4l = 0,3623, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,4846;$$

eine 1 dm dicke Schicht lässt nur 0,07 Proc. dieser Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergibt sich

$$j:4l = 0,1004, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8180,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 13,43 Proc. der untersuchten Strahlen austreten.

*Thon.* Der Leitungsindex für Wärme von trockenem Thonpulver ist nach Hopkins 0,0<sub>3</sub>7156, von feuchtem Thon nach K. Ångström 0,0<sub>2</sub>37733 und von gemeinem Thon nach E. Less 0,0<sub>2</sub>1766 und danach im Mittel 0,0<sub>2</sub>208497. Die Dichte des gemeinen Thons ist nach E. Less 2,003, nach anderer Angabe ist die mittlere des Thons 2,15 und wir wollen demzufolge der Dichte den mittleren Werth 2,075 geben. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist 0,1850. Für den Brechungsindex Eins ergibt sich mit diesen Werthen

$$j:4l = 0,1429, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,1429,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5,74 Proc. der untersuchten Wellen hindurch.

*Sandstein.* Nach F. Neumann ist in diesem Stoffe  $k:sc_p$  gleich 0,01357. Für den Brechungsindex Eins ist dann

$$j:4l = 0,3570, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,4897,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,079 Proc. der betrachteten Strahlen hindurch.

*Granit.* Nach F. Neumann ist für diesen Stoff  $k:sc_p$  gleich 0,01094. Für den Brechungsindex ergibt sich danach

$$j:4l = 0,2878, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,5624,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,32 Proc. der untersuchten Strahlen hindurch.

*Steinkohle.* Nach F. Neumann ist hier  $k:sc_p$  gleich 0,00116 und für den Brechungsindex Eins wird dann

$$j:4l = 0,03052, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9408,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 54,31 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

*Von den hier untersuchten Gesteinen ist Steinkohle verhältnissmässig gut, Schiefer mässig durchsichtig für die hier betrachteten Wellen.*

Berlin, den 29. Februar 1896.

## 8. Zur Energetik; von W. Ostwald.

Wenn die Verhandlungen auf der Lübecker Naturforscherversammlung zwar kein Einverständniss, aber doch einen Ausgleich zwischen den sich entgegenstehenden Ansichten bezüglich der Energetik ergeben zu haben schienen, so ist durch eine in diesen Annalen erschienene Abhandlung von Hrn. Boltzmann<sup>1)</sup> ein solcher Anschein auf das Vollständigste zerstört und der genannten Anschauungsweise so gut wie jeder Werth abgesprochen worden. Von den erhobenen Einwänden kann ich einen Theil als begründet anerkennen, einen anderen und grösseren Theil glaube ich auf Missverständnisse zurückführen zu müssen und kann ihn nicht anerkennen.

Ein Eingehen auf alle Punkte der umfangreichen Schrift ist mir zunächst nicht möglich; einerseits mit Rücksicht auf den Raum dieser Zeitschrift, andererseits infolge einer durch von mir unabhängige Ursachen bedingten Nothwendigkeit einer Einschränkung meiner Arbeiten. Insbesondere bin ich verhindert, auf die *rechnerischen* Einwände des Hrn. Boltzmann schon jetzt einzugehen, und ich erwähne diesen Umstand, um die Unvollständigkeit dieser meiner Antwort zu erklären, und ausdrücklich zu betonen, dass ich keineswegs bezüglich aller hier nicht erwähnten Punkte Hrn. Boltzmann im Rechte glaube.

Zunächst dürfte es wichtig sein, einige allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der Frage festzustellen. Man kann eine Energetik im weiteren von einer im engeren Sinne, oder eine unbewusste von einer bewussten Energetik unterscheiden. Die erste ist etwa ein halbes Jahrhundert alt, und hat unter dem Namen der mechanischen Wärmetheorie oder Thermodynamik den grossen Fortschritt der Physik und Chemie bewirkt, welcher in dieser Zeit stattgefunden hat. Die Vertreter dieser Richtung waren meist Anhänger der mechanischen Auffassung der Natur und haben zum Theil auch in diesem Sinne

---

1) Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 39. 1896.

eine rege Thätigkeit entfaltet. Doch fiel den hier thätigen Forschern schon früh auf, dass die thermodynamischen Methoden die Möglichkeit ergaben, unabhängig von allen derartigen Auffassungen Ergebnisse von grosser Tragweite zu erlangen; als Grundlage dieser Schlüsse dienten in erster Linie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, wie sie von Mayer, Helmholtz, Clausius und Thomson formulirt waren, und in zweiter Linie gewisse empirische Gesetze, wie die Gasgesetze, die electrostatischen etc., die zum Theil ausdrücklich ausgesprochen, zum Theil stillschweigend vorausgesetzt wurden. Als fundamentaler Begriff des ersten Hauptsatzes erschien dabei die *Energie*; für den zweiten wurde der *Entropie* mehr oder weniger ausdrücklich diese Stellung eingeräumt. Ueber die allgemeine oder erkenntnistheoretische Bedeutung und Stellung dieser Begriffe finden sich bei den eigentlichen Förderern der Thermodynamik nur spärliche Aeusserungen; in erster Linie stand ihre analytische Formulirung. Meist wurde die Energie als eine Eigenschaft der Materie behandelt, d. h. als eine gewisse Function ihrer Zustandsvariabeln. Noch weit blasser war die Anschauung für den Entropiebegriff. Clausius führt ihn als den „Verwandlungsinhalt“, die Summe von dem Verwandlungswerth der Wärme und der „Disgregation“ oder dem Verwandlungswerth der stattfindenden Anordnung der Bestandtheile ein. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten dieser Begriff der Forschung gemacht hat, und wie mannichfaltige Umbildungen er erfahren hat; geblieben ist von ihm nicht viel mehr, als die analytische Form. Diese freilich ist von Clausius und seinen Arbeitsgenossen nach dem Vorgange von Carnot und Clapeyron so glücklich gebildet worden, dass sie ohne Aenderung die ganze Reihe von begrifflichen Umbildungen ausgehalten hat, die in den hier in Frage kommenden Richtungen auch heute nichts weniger als abgeschlossen sind, und auch voraussichtlich den weiteren gegenüber dauern wird.

Diese vorwiegend analytische Richtung, in welcher als schöpferisch thätig noch Willard Gibbs zu nennen ist, hat sich unvergängliche Verdienste um die Entwicklung unserer Kenntnisse erworben. Doch liegt es im Wesen des analytischen Verfahrens, dass die *Wege*, auf denen aus den Voraussetzungen die Ergebnisse erreicht werden, physikalisch im

Dunklen bleiben. Die mathematischen Operationen gestatten nur in den seltensten Fällen die Möglichkeit, die physikalische Bedeutung jedes Schrittes sich anschaulich zu halten, oder setzen wenigstens hierfür eine Entwicklung des Anschauungsvermögens voraus, die nur wenigen Bevorzugten zu Theil wird. Es ist dies in gewissem Sinne ein grosser Vorzug; unter Einhaltung der formalen Gesetze der mathematischen Operationen ist man sicher, aus richtigen Voraussetzungen richtige Resultate zu finden, indem man sich die Mühe einer physikalischen Deutung aller Zwischenformeln ersparen kann. Aber es wird immer eine grosse Zahl von Naturforschern geben, denen hierbei noch etwas fehlt, und welche zwischen Ausgang und Ende nicht nur den analytischen, sondern auch den physikalischen Zusammenhang herzustellen das Bedürfniss haben. Der Weg, dieses Bedürfniss zu befriedigen ist immer derselbe: er besteht in der Bildung geeigneter neuer Begriffe, deren Inhalt so beschaffen ist, dass er die Beziehung zwischen Prämisse und Schluss enger zusammenrückt und somit übersehbar macht. Dieser Art war beispielsweise der Energiebegriff; in der Mechanik war längst die analytische Beziehung bekannt, dass die Differenz der lebendigen Kräfte und der Kräftefunction constant sei, doch erst die Bildung jenes Begriffes ermöglichte es, die fragliche Beziehung geschlossen und anschaulich aufzufassen. Welchen immensen Werth eine derartige Begriffsbildung besitzt, ist an dem angeführten Beispiel ersichtlich.

In manchen Fällen kommt die Entwicklung des analytischen Verfahrens dem hier erörterten Bedürfnisse entgegen. Denn Begriffe von erkenntnisstheoretischer Allgemeinheit besitzen, was in der Natur der Sache liegt, die Eigenschaft, dass sie sich auch analytisch als werthvoll erweisen, indem sie eine mehr oder weniger erhebliche Abkürzung oder Vereinfachung der Methoden gestatten. Ein gutes Beispiel hierfür ist das *Potential*, welches zuerst als analytisches Hilfsmittel aufgestellt, sich allmählich zu einem recht anschaulichen und ausgiebigen Denkmittel entwickelt hat. Welcher von diesen beiden Wegen zuerst gegangen wird, hängt von Zufälligkeiten ab; so ist im Gegensatz zum Potential Faraday's Conception der Kraftlinien anfänglich allseitig als unmathe-

matisch abgewiesen worden, obwohl Faraday ihr grosse Erfolge zu verdanken hatte, und erst viel später hat sie ihre analytische Darstellung durch Maxwell gefunden.

Aus diesem Bedürfnisse der *begrifflichen* Bewältigung der Beziehungen, welche die Energiegesetze aufgedeckt hatten, ist nun die Richtung entstanden, welche ich als die Energetik im engeren Sinne, oder die *bewusste* Energetik bezeichnen möchte. Ihr erster Vertreter ist J. R. Mayer selbst, welcher den Begriff der Energie (seiner „Kraft“) als den erkannte, aus welchem sich am erfolgreichsten jene Aufgabe lösen liess; darum betonte er von vornherein und immer wieder die Realität und Substantialität seiner „Kraft“. Indessen ging dieser Gedanke zunächst verloren und auch Rankine's schwerverständliche Ansätze zur Aufstellung allgemeiner Eigenschaften der Energie fanden keinen Anklang. Ich brauche die weitere Geschichte dieser Entwicklung und die sporadischen Ansätze in dieser Richtung hier nicht zu schildern, da ich es an einem anderen Orte gethan habe; es genügt, zu betonen, dass der Versuch einer systematischen Energetik erst den letzten Jahren angehört. Man vergleiche hiermit die Vorwürfe auf S. 77 der Annalen, dass die Energetik nichts geleistet habe, „obwohl ihr seit Rankine dazu Zeit und Gelegenheit in Fülle geboten war“.

Mit der Auffassung der Energie als das allen anderen Grössen übergeordneten Hauptbegriffes geschah der Uebergang von der unbewussten Energetik zur bewussten. Dass es sich hierbei wirklich um einen Schritt handelt, welcher noch zu thun war, geht beispielsweise aus der Thatsache hervor, dass W. Gibbs auf den ersten Seiten seiner grossen Arbeit mit einigem Nachdruck eine (nach meiner Meinung nicht zutreffende) *Symmetriebeziehung* zwischen Energie und Entropie durchführt, also beide Grössen als entsprechende und daher in solchem Sinne gleichwerthige behandelt. Mit jedem Schritt war nun die *Aufnahme der gesamten Ergebnisse der bisherigen Thermodynamik in die Energetik* bewerkstelligt, und es ist durchaus nicht zulässig, beide in einen Gegensatz zu stellen. Vielmehr bestände auch dann heute eine Energetik, wenn gar kein Versuch gemacht worden wäre, die analytischen Formen der überkommenen Thermodynamik zu ändern und zu vereinfachen.



Alle Einwendungen, welche gegen diese Versuche gemacht worden sind, treffen nicht die Energetik als erkenntnistheoretischen Fortschritt, sondern eben nur die einzelnen Versuche der Anwendung dieses Fortschrittes. Dass hier nicht beim ersten Ansatz das Richtige getroffen wird, ist so wenig überraschend, dass vielmehr das Umgekehrte geschichtlich fast beispiellos dastehen würde.

An dieser Stelle bin ich gezwungen, auf meine eigene Thätigkeit in dieser Richtung einzugehen. Meine erste Arbeit hierzu ist vom Juni 1891<sup>1)</sup>; ihre wichtigsten Gesichtspunkte sind die folgenden: 1. Der Hinweis auf die Unzulänglichkeit der mechanistischen Theorien, 2. die Aufstellung des Postulats, dass etwaige allgemeine Gesetze der Physik nothwendig Energiegesetze sein müssen, da ausser Raum und Zeit nur die Energie allen Gebieten gemeinsam ist, 3. der vorläufige Ausspruch des Gesetzes der virtuellen Energieänderungen als Kriterium des Gleichgewichts. Als erstes Ergebniss dieses Programms entwickelte ich eine Kritik und Umbildung des „absoluten“ Maasssystems, die seitdem mehrfach anerkennd erwähnt wurde und, soviel mir bekannt, ohne wesentlichen Widerspruch, wenn auch ohne äusseres Ergebniss geblieben ist.

Aus jener ersten Abhandlung erlaube ich mir folgende „persönliche Bemerkung“ anzuführen: „Von Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Vorgänge ausgehend, bin ich stufenweise zu weiteren und weiteren Fragen geführt worden, die mich zu einer Bethätigung in Gebieten zwingen, mit deren Hilfsmitteln durch Einzelforschungen vertraut zu werden, ich früher keine Gelegenheit gehabt habe. *Ich bin mir daher dessen lebhaft bewusst, dass die nachstehenden Darlegungen vielfach die Schwierigkeiten erkennen lassen werden, mit denen ich in der Handhabung jener Hilfsmittel zu kämpfen habe. Wenn ich Nachsicht beanspuche, so ist es in Bezug auf die hieraus entspringende Ungelenkigkeit der Darstellung und Entwicklung.* Im übrigen habe ich es nicht vermeiden können, so vielfach mit den bisher allgemein anerkannten und üblich gewesenen Anschauungs- und Denkgewohnheiten in Widerspruch zu gelangen, dass eine eindringliche Prüfung meiner

1) W. Ostwald, Sitzungsber. d. K. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1891; Zeitschr. f. physik. Chemie 9. p. 563. 1892.



Darlegungen von anderer Seite, nachdem ich in diesen Sachen gethan habe, was in meinen Kräften stand, mir als das einzige Mittel erscheint, diese immerhin hinlänglich wichtige Angelegenheit weiter zu fördern.“

Im folgenden Jahre (1892) erhielt ich von Hrn. Boltzmann die Einladung, eine Skizze der Energetik für die wissenschaftliche Beilage des Katalogs der Ausstellung mathematischer Instrumente in München zu schreiben. Es entstand hieraus meine zweite Abhandlung<sup>1)</sup>, die ich Hrn. Boltzmann mit der Bitte um rücksichtslose Kritik und Rücksendung im Falle der Unbrauchbarkeit zustellte. Hr. Boltzmann erklärte sich zur Aufnahme bereit, doch bewirkte irgend ein Umstand, ich glaube, eine längere Verzögerung in der Drucklegung des Katalogs, dass ich inzwischen die Abhandlung in den Sitzungsberichten der Gesellschaft der Wissenschaften abdrucken liess und auf die Drucklegung an der anderen Stelle verzichtete. *In dieser Abhandlung ist ein erheblicher Theil der Entwicklungen enthalten, welche Hr. Boltzmann jetzt beanstandet.* Den Gegenstand der Abhandlung bildet vorwiegend eine allgemeinere Auffassung des zweiten Hauptsatzes, welche in dem Satze vom unmöglichen *perpetuum mobile zweiter Art* ihren prägnantesten Ausdruck fand.

Durch diese beiden Arbeiten habe ich in den behandelten Gebieten den Uebergang von der unbewussten Energetik zur bewussten zu vollziehen versucht. Das heisst, ich habe auf Grund des Umstandes, dass alle physikalischen, bez. thermodynamischen Gleichungen<sup>2)</sup> nothwendig Gleichungen zwischen Energiegrössen sein müssen, die Forderung aufgestellt, diesen Umstand auch begrifflich und analytisch in den Vordergrund zu stellen und daher sowohl die Begriffsbildung wie die Rechnung von der Betrachtung der vorhandenen Energien ausgehen zu lassen. Ihren schärfsten Ausdruck hat dies erkenntnisstheoretische Postulat durch meinen Hinweis erhalten, dass der unbestimmt und wider spruchsvoll gewordene Begriff der Materie durch den der Energie zu ersetzen ist, da nur

1) W. Ostwald, Sitzungsber. d. K. sächs. Gesellsch. der Wissensch. p. 211. 1892; Zeitschr. f. physik. Chem. 10. p. 363 1892.

2) Ausgeschlossen sind geometrische und phoronomische Beziehungen, bei denen nur eine Art Energie in Frage kommt.

auf solchem Wege die Uebereinstimmung zwischen dem, was wir durch unsere Formeln zum Ausdruck bringen, und dem, wovon wir zu reden pflegen, hergestellt werden kann.

Eine nicht geringe Zahl brieflicher und mündlicher Aeusserungen namhafter Fachgenossen hat mir damals das Zeugniß gegeben, dass ihnen diese Wendung neu und unerwartet gekommen ist. Wenn ich mit Hrn. Boltzmann weiss und anerkenne (p. 64), dass gegen die Zulänglichkeit der mechanistischen Ansicht schon vor mir vielfach Einwendungen gemacht worden sind, so ist doch seine Behauptung, diese Anschauung sei „durchaus nicht mehr vorhanden“, einfach falsch. Ein Blick in fast jedes heutige Lehrbuch der Physik oder Chemie wird ihn anders belehren. Es handelt sich hier offenbar um eine Verwechselung zwischen den Anschauungen, zu denen Hr. Boltzmann gegenwärtig selbst gelangt ist, und denen, in denen sich die Mehrzahl der naturwissenschaftlich denkenden und arbeitenden Menschen bewegen. Eine genaue Statistik solcher Dinge lässt sich natürlich nicht aufstellen, dass es aber sehr viel mehr Anhänger als Gegner der mechanistischen Hypothese giebt, ja sehr viele Naturforscher, die die letztere gar nicht für eine Hypothese, sondern für eine ausgemachte Wahrheit halten, scheint mir vollkommen ausser Zweifel zu stehen.

Ueber die Unzulänglichkeit der Mechanistik sind wir einig; um so weniger freilich über die Zulänglichkeit der Energetik. In einem Punkte will ich Hrn. Boltzmann alsbald Recht geben: eine vollständige Bearbeitung der Physik vom rein energetischen Gesichtspunkte besteht noch nicht, und die vorhandenen Versuche zur Bearbeitung einzelner Gebiete mögen vielfach verbesserungsbedürftig sein. Es wird dies niemanden Wunder nehmen, der weiss, wie kurz die Zeit, und wie gering die Zahl der Arbeiter hier ist, und aus der Geschichte der Wissenschaft sich erinnert, wie vielfach ein neuer Gedanke umgeschmolzen und umkrystallisirt werden muss, bevor er hinlänglich rein geworden ist.<sup>1)</sup> In der That hätte ich mich nicht berechtigt fühlen dürfen, auf Grund dieser Leistungen die Ueberlegenheit der Energetik zu behaupten. Was mir das

1) Man vergleiche beispielsweise die Entwicklung des ersten Hauptsatzes bei Clausius in seiner ersten Abhandlung und den beiden Auflagen seines Werkes.

Recht dazu gegeben hat, ist die principielle Einsicht von der centralen Stellung des Energiebegriffes in dem ganzen System unserer physikalischen Anschauungen. Hat beispielsweise Willard Gibbs unter den 700 Gleichungen seiner grossen Arbeit kaum ein Dutzend oder zwei, welche nicht Gleichungen zwischen verschiedenen Energiewerthen sind, so bin ich berechtigt, zu sagen, dass eine Physik, die *bewusst* von dieser Thatsache ausgeht, einen weiterreichenden Gesichtspunkt besitzt, als eine, die auf diesen Umstand nicht achtet. Die allgemeine Kenntniss der Energiearten und ihrer Beziehungen ist die Formel, unter welche sich die ganze Aufgabe der Physik bringen lässt: daraus folgt, dass ihre allgemeinen Naturgesetze nichts Anderes sein können, als *Energiegesetze*, und dass der Weg, den sie jetzt nothwendig gehen muss, der der Energetik ist. Welchen Weg sie in einer *ferneren* Zukunft gehen wird — diese Frage zu beantworten, habe ich in meiner Lübecker Rede ausdrücklich abgelehnt.

Aber, wird mein Gegner ausrufen, das ist Zukunftsmusik; was bisher in dieser Richtung von den Energetikern geleistet ist, befriedigt *mich* nicht. Auch das kann ich zugeben. Ich kann unmöglich ihm und Anderen die vielen Punkte aufweisen, an denen ich entscheidend durch energetische Betrachtungen gefördert worden bin; ich kann nur betonen, dass nach Ausweis meiner Leipziger Antrittsvorlesung von 1887 solche Betrachtungen sich seit lange im Mittelpunkte meines wissenschaftlichen Denkens befunden haben. Wenn irgend ein Werth auf die Ergebnisse meiner Arbeiten und der meiner unmittelbar von mir beeinflussten Arbeitsgenossen seitdem gelegt wird, so muss ich betonen, dass an diesen Ergebnissen energetische Anschauungen einen wesentlichen und entscheidenden Antheil haben.

Es ist ein Ding, sich für die Arbeit ein Werkzeug machen, das für die eigene Hand taugt, und ein ander Ding, die Methodik dieses Werkzeuges Anderen darzulegen in einer Sprache, die man nicht geläufig spricht, sondern nur radebrecht. Aber ich kann versichern, dass ich beispielsweise bei der zusammenfassenden Darstellung der Electrochemie<sup>1)</sup>, der Hr. Boltz-

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemic, 2. Aufl. 2. Th. I.

mann vielleicht einigen Werth zugestehen wird, insbesondere wenn er sie mit den gleichzeitigen Darstellungen des Gebietes durch andere, namhafte Forscher vergleicht, den Weg durch die verwirrende Fülle richtiger und falscher Mittheilungen nur mit Hülfe meiner energetischen Anschauungen gefunden habe. Jedesmal, wenn es sich um die Wiedergabe einer thermodynamischen Ableitung anderer Forscher handelte, versuchte ich, *bevor* ich die Rechnung durchsah, die Sache auf meine Weise anzusetzen, und ich empfinde noch heute etwas von der damaligen Freude, wenn ich regelmässig dadurch das Ergebniss unmittelbar vor mir hatte, zu dem jene Forscher auf ihren Wegen durch mehr oder weniger umständliche Rechnung gelangten. Ich kann billigerweise nicht verlangen, dass Hr. Boltzmann hierüber unterrichtet ist; ihm stehen zu seinem Urtheil nur meine, wie ich gern zugeben will, vielfach unzulänglichen Darstellungen zu Gebote; ich habe diese persönlichen Erfahrungen aber erwähnen zu dürfen geglaubt, um ihm und unseren Lesern eine Erklärung für die Stärke meiner Ueberzeugung von dem Werthe energetischer Betrachtungen zu geben. In mehreren Fällen (p. 875, 895 u. a.) habe ich diese der strengsten Prüfung unterworfen, welche ich kenne, indem ich für noch nicht untersuchte Fälle das zu erwartende Verhalten voraus bestimmte; auch hier habe ich die Genugthuung gehabt, dass die nachfolgende Prüfung die Ansätze bestätigte.

Man darf mir nicht einwenden, dass jene Ergebnisse auch auf dem üblichen thermodynamischen Wege hätten gewonnen werden können. Dies ist unzweifelhaft, da es sich um Schlüsse aus gleichen Voraussetzungen handelt. Aber thatsächlich habe ich sie auf meinem Wege erhalten, und das befestigt in mir die Ueberzeugung, dass mein Weg richtig ist, wenn ich ihn auch so ungeschickt beschrieben habe, dass Andere sich auf ihm nicht zurechtfinden können.

Ein Beispiel dafür ist das von mir aufgestellte Princip des maximalen Energieumsatzes für die Ableitung der mechanischen Gleichungen. Während es mir vorher nicht gelungen war, mich selbst in der Sache mathematisch verständlich zu machen, hat mein verehrter College C. Neumann die Freundlichkeit gehabt, meine mündlichen Auseinandersetzungen anzuhören, und hat dann alsbald unter dem Gespräch den Ansatz

gemacht, dem auch Hr. Boltzmann seine Billigung nicht versagt. Darf ich nicht aus dieser Erfahrung den Wahrscheinlichkeitsschluss ziehen, dass auch meinen anderen Anschauungen richtige Gedanken zu Grunde liegen, wenn auch die Form beanstandet werden kann, in welcher ich sie auszudrücken versucht habe?

Gegen die Zulässigkeit des von mir vorgeschlagenen Verfahrens, den Begriff der Materie durch den der Energie zu ersetzen, macht Hr. Boltzmann p. 46 einen principiellen Einwand, dessen Verständniss mir grosse Schwierigkeiten gemacht hat. Soviel ich ihn verstehe, meint Hr. Boltzmann, man könne die Bewegungsenergie deshalb nicht als etwas ohne Träger existirendes ansehen, weil sie die Geschwindigkeit als Factor enthält, während bei den anderen Energien etwaige Bewegungen unabhängig von der Art und dem Betrage der Energie sind. Es scheint mir hier ein Missverständniss in seinen Worten: Diese (die kinetische Energie) sei „das ursprünglich Gegebene, also nicht weiter definirbar“ zu liegen. Ich habe nirgend gesagt, dass die Energie, weil sie der Hauptbegriff ist, nicht weiter definirbar sei; ich betrachte im Gegentheil die Aufklärung über die Definition der Energie durch ihre Factoren als einen wichtigen Fortschritt. In der von mir wiederholt benutzten Kennzeichnung der Energie als einer *Invarianten* habe ich gerade auszudrücken gesucht, dass sie eine Function mehrerer Veränderlicher ist. In der That muss es ja als principiell unmöglich bezeichnet werden, dass die Mannichfaltigkeit der Erscheinungen durch einen einzigen, „nicht weiter definirbaren“ Begriff dargestellt werden könnte, und der Mangel an hinlänglicher Mannichfaltigkeit ist ja der Grund, weshalb die mechanistischen Hypothesen der Physik bisher noch alle sich als unzulänglich erwiesen haben.

Wenn nun jeder Vorgang in der Aussenwelt als eine Aenderung der Energieanordnung im Raum und in der Zeit zu definiren ist, so muss gefordert werden, dass auch den räumlichen Bewegungserscheinungen eine eigene Energieart entspricht, welche eben die Bewegungsenergie ist. Wir definiren ja überhaupt die Zeit erst durch die Eigenschaften der Bewegungsenergie (z. B. der Erde), und ich vermag nicht zu sehen, wie etwaige hier vorhandene Denkschwierigkeiten da-

durch beseitigt werden können, dass man die Factoren der Bewegungsenergie, Masse und Geschwindigkeit noch an einem nicht definirbaren, weil eigenschaftslosen Träger befestigt.

Auf p. 68 erwähnt Hr. Boltzmann ein von ihm gefundenes Ergebniss bezüglich eines die Dissipationerscheinungen nachbildenden mathematischen Ausdruckes, den er bei Gelegenheit seiner Untersuchungen zur kinetischen Hypothese erhalten hat. Soviel mir bekannt, sind andere in Betracht kommende Gelehrte über die Bedeutung seines Theorems mit ihm keineswegs einig. Das von ihm angeführte Beispiel ist nichts weniger als beweisend, da die Lottokugeln in der gedrehten Trommel ihr physikalisch bekanntes Verhalten nur deshalb zeigen, weil alle ihre Bewegungen von vornherein mit dissipativen Vorgängen verknüpft sind; in einer cylindrischen Trommel würden reibungslose Kugeln durch eine Drehung der Trommel um die Cylinderaxe überhaupt nicht in Bewegung gesetzt werden können und wie ein System vollkommen elastischer Körper in einem Raume mit vollkommen elastischen Wänden sich verhalten wird, darüber haben wir nicht die mindeste experimentelle Anschauung. Im übrigen will es eine „grausame Fügung“, dass p. 76 ein ausgesprochener Gegner der Energetik ausdrücklich die idealen mechanischen Vorgänge für vollkommen umkehrbar erklärt, und ich kann es einstweilen meinen beiden Gegnern überlassen, sich über diesen Gegensatz zu einigen, bevor die Sache als Argument gegen die Energetik Verwendung findet.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind einige andere allgemeine Einwände, welche an verschiedenen anderen Stellen gegen die Energetik als *erkenntnistheoretische* Methode gemacht werden. In dieser Beziehung finde ich keine der gemachten Bemerkungen durchgreifend, und ich glaube nicht, dass es Hrn. Boltzmann gelungen ist, hier der Energetik irgend ein unüberwindliches Hinderniss in den Weg zu legen. Etwas anderes ist es mit den Versuchen, die energetischen Betrachtungen zu kürzerer Erlangung *analytischer Ergebnisse* zu benutzen. Obwohl ich auch hier das Princip der virtuellen Energieänderungen als ein richtiges und erfolgreiches Hilfsmittel aufrecht erhalten muss, so will ich doch alsbald hervorheben, dass mehrere Fälle zu unterscheiden sind, in welchen das Princip etwas verschiedene

Anwendungsformen annimmt. Es liegen hierüber seit mehreren Jahren Abhandlungen bei mir, mit deren Veröffentlichung ich bisher gezögert habe, und die ich aus den oben erwähnten Gründen auch jetzt zurückhalten muss. Hr. Boltzmann hat unzweifelhaft Recht, wenn er in meinen bisherigen Veröffentlichungen noch Mängel findet; ich hoffe aber später zeigen zu können, dass mein Prinzip in einer Anzahl wichtiger Fälle auf den anschaulichen Ausdruck eines längst geübten analytischen Verfahrens hinauskommt, und damit ebenso zu Recht besteht, wie dieses. In den übrigen Fällen bedarf das Princip im Allgemeinen keiner weiteren Deutung. Diese Bemerkungen beziehen sich insbesondere auf S. 51 u. 52, wo sich Hr. Boltzmann eingehend mit Fehlern beschäftigt, die ich zwar nicht gemacht habe, aber nach seiner Meinung hätte gemacht haben können.

In Summa liegt die Sache so, dass meine Anschauungen, so fehlerhaft sie zum Ausdruck gebracht sein mögen, meine Mitarbeiter und mich zur Auffindung einer Anzahl neuer wissenschaftlicher Thatsachen geführt haben. Vergleiche ich damit die fast vollkommene physikalische Unfruchtbarkeit der von Hrn. Boltzmann gepflegten kinetischen Anschauungen, so kann ich über den relativen Werth der beiden Wege nicht im Zweifel sein, und kann in Hrn. Boltzmann's Kritik, so weit sie berechtigt ist, keinen Anlass sehen, meinen Weg zu verlassen, sondern nur einen, ihn zu verbessern.

Während Hr. Boltzmann mit einer Sorgfalt, für die ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin, meine Arbeiten geprüft hat, begnügt sich ein anderer Gegner<sup>1)</sup> mit allgemeinen Versicherungen, dass die ganze Energetik nichts werth sei, und führt als abschreckendes Beispiel nur den einen Begriff der Volumenenergie an, der nach ihm „kurz und bündig gesprochen, ein mathematisches Unding vorstellt, nämlich eine Grösse, die in Wirklichkeit gar keine ist. Denn von einer Grösse, und zumal von einer Energiegrösse, die doch in der Energetik die Substanz *κατ' ἐξοχὴν* repräsentirt, muss man vor allen Dingen verlangen, dass sie durch den chemischen und physikalischen Zustand des betreffenden Systems auch wirklich bestimmt ist, in der Weise, dass wenn das System nach beliebigen Verände-

1) M. Planck, Wied. Ann. 57. p. 78. 1896.



rungen wieder in einen früheren Zustand gelangt, auch die bezügliche Energiegrösse wieder ihren früheren Werth annimmt. Ohne diesen Satz würde ja das Energieprincip vollständig seine Bedeutung verlieren.“

Um die Kraft dieser Logik zu würdigen, braucht man nur die nun folgenden, auf die Volumenenergie bezüglichen Darlegungen mit der Veränderung zu lesen, dass statt des Wortes Volumenenergie das andere *Wärmeenergie* gesetzt wird. Wie man sehen wird, und wie aus dem in dieser Beziehung vollkommen symmetrischen Verhalten der Grössen  $dQ$  und  $p dv$  in der bekannten Form des ersten Hauptsatzes  $dQ = dE + p dv$  mit Nothwendigkeit hervorgeht, wird dadurch eine gleich richtige, bezw. falsche Darlegung gewonnen. Es hiesse dann:

„Führt man nun das Gas durch eine fortlaufende Reihe von Zustandsänderungen, z. B. durch einen Carnotschen Kreisprocess in seinen alten Zustand zurück, so müsste nach dem Obengesagten, da das Gas seinen alten Zustand wieder einnimmt, auch seine Wärmeenergie wieder die alte, mithin ihre Gesamtänderung gleich Null sein. Es ist aber wohl bekannt, dass dies im allgemeinen mit jenem Integral (dem Integral  $\int dQ$  durchaus nicht der Fall ist, sondern dass das Gas bei einem solchen Kreisprocess im ganzen je nach den Umständen positive oder negative Wärmeenergie abgibt. Daher hat es überhaupt gar keinen Sinn von einer Wärmeenergie eines Gases zu reden, als von einer physikalischen Grösse, mit der gerechnet werden kann.

„Man wende hier nicht ein, dass es niemals auf den absoluten Werth der Wärmeenergie, sondern immer nur auf eine Differenz ankommt. Allerdings kommt es nur auf eine Differenz an, aber die Differenz der Wärmeenergieen in zwei bestimmten Zuständen muss eben eine ganz bestimmte sein, und darf nicht, wie das obige Integral, davon abhängen, auf welchem Wege man das Gas aus dem einen Zustande in den andern bringt.

„Clausius hielt diesen Umstand für so wichtig etc. etc.“

Durch diesen Umtausch scheint mir die Schwäche jener Beweisführung hinreichend klar gelegt zu sein. Das Recht, ein häufig auftretendes Glied der energetischen Gleichungen mit einem eigenen Namen zu belegen, ist in keiner Weise an



die Frage geknüpft, ob das Integral dieser Grösse nur von den äussersten Werthen, oder auch vom Wege abhängt. Denn indem wir  $dQ$  mit dem Namen der Wärmeenergie bezeichnen, machen wir von dem Recht gerade in einem Falle Gebrauch, bei welchem die Abhängigkeit vom Wege thatsächlich vorhanden ist. Aber noch mehr. Mit eben demselben Recht, mit welchem Clausius die „in einem Körper enthaltene Wärmemenge“, die er in seiner Abhandlung VI mit dem Buchstaben  $H$  bezeichnet, als eine Grösse definirt, die nur von dem Zustande des Körpers abhängt, bei welcher also das Integral  $\int dH$  vom Wege unabhängig wird, kann man eine (vom Integral  $\int p dv$  verschiedene) Grösse als die in einem Körper enthaltene Volumenergie definiren, welcher die gleiche Eigenschaft zukommt. Ob eine solche Grösse einen kleinen oder grossen analytischen Nutzen hat, kommt hier nicht in Frage.

Nach der vorliegenden „Stichprobe“, der einzigen, die ich anzustellen Gelegenheit habe, glaube ich zur Annahme befugt zu sein, dass mein zweiter Gegner zu seiner Verurtheilung der Energetik nicht in dem Grade berechtigt ist, welchen er für sich in Anspruch nimmt. Ich bin vollkommen überzeugt davon, dass es ihm möglich sein wird, in meinen Schriften angreifbare Stellen zu finden; sind mir doch selbst noch einige bekannt, auf welche Herr Boltzmann nicht hingewiesen hat. Hierüber habe ich mich schon an früherer Stelle ausgesprochen, und ich werde mich seinerzeit bemühen, sie zu verbessern. In Bezug auf sein vernichtendes Votum warte ich mit Heiterkeit das Urtheil der Geschichte ab. Wenn aber einstmals ein künftiger Geschichtsschreiber dieses Gebietes Neigung haben sollte, die Energetik (im engeren Sinne) als eine „reife Frucht“ der Entwicklung unserer Wissenschaft zu bezeichnen, die nothwendig jedem in den Schoss fallen musste, der an den Baum rührte, so wird ihn der Aufsatz meines zweiten Gegners eines Anderen belehren. Und dies ist der Dank, den ich ihm schulde.

---

**9. Tafeln zur Reduction der Ablesungen an Quecksilberthermometern aus verre dur und den Jenaer Gläsern 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup> auf die Wasserstoffscala; von Karl Scheel.**

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Im zweiten Bande der wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind die Resultate der von M. Thiesen, K. Scheel, L. Sell ausgeführten Vergleichen von Quecksilberthermometern aus dem französischen verre dur (dem von Tonnelot zur Herstellung von Thermometern benutzten Glase) und den Jenaer Gläsern 16<sup>III</sup> und 59<sup>III</sup> untereinander veröffentlicht.<sup>1)</sup> Bezeichnet man die mit diesen drei Thermometern gemessenen Temperaturen bez. mit  $t_T$ ,  $t_{16}$  und  $t_{59}$ , so ergeben sich gemäss dieser Veröffentlichung:

$$t_T - t_{16} = -0,0518 \frac{(100 - t) t}{100^2},$$

$$t_T - t_{59} = +0,3077 \frac{(100 - t) t}{100^2},$$

wo  $t$  ohne wesentlichen Fehler die in einer der drei Scalen gemessene Temperatur bedeutet.

Verbindet man diese beiden Gleichungen mit der folgenden von Hrn. Chappuis<sup>2)</sup> abgeleiteten Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Scale des Thermometers aus verre dur und der als international gültig angenommenen Wasserstoffscale ( $t_H$ ) darstellt:

$$10^{-3}(t_H - t_T) = -0,109\,210\,37(100 - t)t + 5,892\,859\,7 \\ \times 10^{-4}(100^2 - t^2)t - 1,157\,732\,47 \times 10^{-6}(100^3 - t^3)t,$$

oder wie man diese Gleichung auch schreiben kann:

1) Mit den gefundenen Resultaten lassen sich die Beobachtungen von Hrn. Grützmacher (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15. p. 250 bis 262. 1895) in gute Uebereinstimmung bringen.

2) Chappuis, Travaux et mémoires du bureau international des Poids et Mesures 6. p. 116. 1888.

[illegible]

$$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{50}$$

Einheit 0,0001°

Grad	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	— 0	— 30	— 59	— 86	— 112	— 137	— 160	— 181	— 201	— 220
10	— 238	— 255	— 270	— 284	— 297	— 309	— 320	— 330	— 339	— 347
20	— 354	— 359	— 364	— 369	— 372	— 374	— 376	— 377	— 378	— 379
30	— 377	— 375	— 373	— 370	— 366	— 362	— 358	— 353	— 348	— 343
40	— 336	— 330	— 323	— 316	— 308	— 300	— 292	— 284	— 275	— 267
50	— 258	— 249	— 240	— 230	— 221	— 212	— 202	— 193	— 183	— 174
60	— 164	— 155	— 145	— 136	— 127	— 118	— 109	— 101	— 92	— 84
70	— 76	— 68	— 60	— 53	— 46	— 39	— 32	— 26	— 20	— 13
80	— 10	— 5	— 1	+ 3	+ 7	+ 10	+ 13	+ 15	+ 17	+ 19
90	+ 19	+ 20	+ 20	+ 19	+ 18	+ 16	+ 14	+ 11	+ 8	+ 4
100	0									

Die Formeln (1), (2), (3) gelten gemäss den Beobachtungen, aus welchen sie abgeleitet sind, nur für das Intervall 0 bis 100°. Wendet man dieselben auch auf Temperaturen unter 0° an, so erhält man die in folgender Tabelle enthaltenen Reductionen, welche jedoch entsprechend der Extrapolation mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind.

Grad	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{\text{verre dur}}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{18}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{50}$
— 5	+ 0,03°	+ 0,04°	+ 0,02°
— 10	+ 0,07	+ 0,08	+ 0,04
— 15	+ 0,12	+ 0,13	+ 0,07
— 20	+ 0,17	+ 0,19	+ 0,10
— 25	+ 0,23	+ 0,25	+ 0,14
— 30	+ 0,30	+ 0,32	+ 0,18
— 35	+ 0,38	+ 0,40	+ 0,23

Charlottenburg, Januar 1896.

9,00019  
9  
220  
347  
378  
340  
287  
174  
84  
13  
+ 18  
+ 4

# 10. Die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre auf Grund spectroskopischer Untersuchungen; von Th. Arendt.

Von den Bestandtheilen, welche die gasförmige Hülle unseres Planeten bilden, ist der Wasserdampf der variabelste, sowohl hinsichtlich seines Vorkommens an demselben Orte im täglichen wie jährlichen Verlaufe, als auch in Betreff seiner räumlichen Vertheilung in der Nähe der Erdoberfläche und innerhalb gewisser Grenzen auch mit zunehmender Entfernung von derselben. Während ein Cubikmeter Luft unter normalen Druckverhältnissen an heissen Sommertagen nahe 30 gr Wasser in dampfförmigem Zustande enthalten kann, ist es bei strenger Kälte und in grossen Erhebungen über dem Grunde des Luftmeeres oftmals nicht möglich messbare Mengen davon nachzuweisen. Die hervorragende Bedeutung des Wasserdampfes bei den meteorologischen Processen in der Atmosphäre, insofern diese durch den wechselnden Gehalt desselben bedingt sind, ist seit der Zeit, wo die Meteorologie den Weg der physikalischen Forschung betreten hat, richtig erkannt worden.

Berücksichtigt man nach anderer Richtung hin den Wasserdampf in seiner Eigenschaft als Gas, welches, in veränderlicher Grösse der Luft beigemischt, das eigenthümliche Verhalten derselben gegen die Strahlengattungen der verschiedensten Natur nicht unerheblich modificirt, so tritt die Wichtigkeit ausgedehnter Bestimmungen auch hier scharf hervor. Die Nothwendigkeit dazu ergiebt sich nicht allein, wenn es sich darum handelt, den Lichtstrahl auf seinem gekrümmten Wege beim Durchdringen der einzelnen atmosphärischen Schichten zu verfolgen, wie es die erreichbare Schärfe astronomischer Beobachtungen verlangt, um mit entsprechender Genauigkeit die Refraction in Rechnung zu ziehen, sondern auch aus der Erkenntniss, dass ein nicht unbeträchtlicher Procentsatz der Licht- und Wärmemengen, die uns von der Sonne übermittelt werden, nicht den Grund des Luftceans erreichen, vielmehr

sich infolge von Reflexion und Absorption der directen Messung entziehen. Der starke Antheil des Wasserdampfes an diesen physikalischen Vorgängen ist bekannt; ich erinnere nur daran, dass nach den Untersuchungen von Violle u. A. der Einfluss jenes Gases auf die Abschwächung der Lichtstrahlen 200fach so gross sein soll, als der einer gleichen Masse trockener Luft. Um photometrische und bolometrische Messungen in vollem Umfange verwerthen zu können, ist es daher ein unabweisbares Bedürfniss, den Gehalt jenes wechselvollen Körpers in der Luft mit Sorgfalt ununterbrochen messend zu verfolgen. Wenn es auch gelingt, die Feuchtigkeit der Luft an der Erdoberfläche zu jeder Zeit mit hinreichender Sicherheit zu bestimmen, so ist man doch nicht ohne Weiteres zu Schlüssen auf die Gesamtmenge berechtigt, da mit der Aenderung der Luftströmungen auch oftmals Abweichungen in der gesetzmässigen Vertheilung des Wasserdampfes herbeigeführt werden. Um diese Lücken unseres Wissens auszufüllen, hat es nicht an Bestrebungen gefehlt, durch Verwendung des Spectroskopes geeignete Stützpunkte zu gewinnen.

Fast gleichzeitig mit dem Nachweise über den ursächlichen Zusammenhang zwischen dem veränderlichen Aussehen gewisser tellurischer Linien im Sonnenspectrum und dem Wasserdampfgehalte der Atmosphäre wurde von Janssen<sup>1)</sup> auch bereits auf die Verwerthung dieser Kenntniss bei der Discussion meteorologischer Verhältnisse aufmerksam gemacht und eine Methode gekennzeichnet, welche vergleichbare Angaben ermöglichte. Da dieses Verfahren keine praktische Bedeutung erlangt hat, will ich mich auf diesen Hinweis beschränken. Bemerkenswerther sind schon die Vorschläge von Cooke<sup>2)</sup>, welcher aus der Häufigkeit der zwischen  $D_1$  und  $D_2$  auftretenden atmosphärischen Linien einen Maassstab zur Beurtheilung des in der Luft im dampfförmigen Zustande enthaltenen Wassers bildete, und diese Beobachtungen zu den Feuchtigkeitsangaben an seinem Wohnorte in Beziehung setzte. Wohnt auch diesem Verfahren noch eine grosse Unvollkommenheit inne, so wird es doch in den Gegenden, welche eine

1) Janssen, *Compt. rend.* 54. 63. 101. 111. *Ann. Chim. et Phys.* (4) 23.

2) Cooke, On the aqueous lines of the solar spectrum. *Proc. of the American Academy*, Boston 1866.

wasserarme Luftumgebung besitzen, nicht ohne Erfolg verwendet werden können, um die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre zu verfolgen, und ungewöhnliche Zustände in den oberen Schichten aufzudecken. Meine Beobachtungen in Potsdam, auf welche ich weiter unten näher eingehen werde, haben innerhalb des Zeitraumes von Juli bis Mitte November bei Aenderungen in der Zenithdistanz der Sonne von  $40^{\circ}$ — $60^{\circ}$  von den in demselben Spectralgebiete vorhandenen 10 tellurischen Linien eine Verringerung in der Anzahl bis auf 6 — von denen zeitweilig noch einige an der Grenze der Sichtbarkeit sich befanden — ergeben. Um einen Einblick zu gewähren, welches Aussehen das Spectrum in wasserdampfarmer Luft darbietet, gebe ich einige Mittheilungen Müller's wieder, welcher unter entsprechenden Verhältnissen auf dem Säntis beobachtete: „Von 119 Linien in der *D*-Gegend, welche zum grössten Theile ihre Entstehung dem Wasserdampfgehalte der Atmosphäre verdanken, sind bei angenähert mittlerer Beschaffenheit der Luft 58 bei einer mittleren Zenithdistanz der Sonne von  $39,4^{\circ}$  vollkommen verschwunden, bei der Zenithdistanz  $61,1^{\circ}$  fehlen noch 39, und erst bei einer Zenithdistanz  $74,4^{\circ}$  verringert sich die Zahl schnell auf 20.“

Weit grössere Beachtung als die Beobachtungen von Cooke verdienen unstreitig die Untersuchungen von Cornu<sup>1)</sup>, welcher nicht allein die Lage der Wasserdampflinien in der *D*-Gegend mittels vorzüglicher Hilfsmittel bestimmte, sondern auch Vorschläge machte, wie man am besten die Intensität dieser Linien feststellen könnte. Von hoher Bedeutung dabei ist der Hinweis, die fast unveränderlichen von der Absorption der Sonnenphotosphäre herrührenden Metalllinien, welche gleichfalls in verschiedener Stärke die Gruppe der durch Absorption des Wasserdampfes entstandenen Linien durchsetzen, zum Vergleiche heranzuziehen. Doch beschränkte sich der französische Physiker darauf, den Zeitpunkt an einzelnen Tagen zu notiren, an welchen gewisse Wasserdampflinien das gleiche Aussehen von bestimmten Metalllinien hatten. Im Anschluss an diese Schätzungen wurde von Cornu dann

1) Cornu, Sur les raies telluriques, qu'on observe dans le spectre solaire au voisinage des raies *D*. Journ. de l'école polytechn. Cah. 15.



der Versuch aufgestellt auf Grund der mit dem Hygrometer gleichzeitig erhaltenen Werthe der Feuchtigkeit der Luft am Beobachtungsorte mit Hinzuziehen entsprechender theoretischer Ueberlegungen einen Schluss auf die Gesammtmenge innerhalb einer bestimmten Luftsäule von der Höhe der Atmosphäre zu ziehen. Zeigen auch die Endwerthe grössere Schwankungen untereinander, die wohl zum grössten Theile auf die nicht ganz zuverlässige Art der Berechnung zurückzuführen sind, so war doch die praktische Bedeutung der Methode dargethan.

Im engen Zusammenhange mit diesen Betrachtungen steht die Arbeit von G. Müller<sup>1)</sup>, welcher — mit den besten instrumentellen Einrichtungen versehen — die Vertheilung und Intensität der tellurischen Linien in der Gegend von  $D$ ,  $\alpha$  und auf dem Gipfel des Säntis eingehend studirte; namentlich  $C$  wurde die veränderliche Stärke derselben bei verschiedenem Sonnenstande mit Interesse verfolgt. Das wechselnde Aussehen der einzelnen atmosphärischen Linien wurde durch Abschätzung nach einer zehnteiligen Scala, welche die Intensitätsgrenzen der Wasserdampflinien bei mittleren Luftverhältnissen umschloss, und für deren Stufenfolge sich in der Reihe der Metalllinien genügend viele Fixpunkte hatten bestimmen lassen, ermöglicht. Die Bedeutung eines solchen Verfahrens besteht vor allem darin, dass man stets in der Lage ist, eine derartige Scala von neuem zu construiren und die Zuverlässigkeit derselben zu prüfen. Diese Einrichtung gewährte somit den Vortheil, die später in Potsdam unter wesentlich abweichenden meteorologischen Verhältnissen aber mit denselben physikalischen Hilfsmitteln ausgeführten Messungen zu den Beobachtungen auf dem Berge in Beziehung setzen zu können. Es zeigte sich: „Die Intensitäten der einzelnen Linien, abgeleitet aus den Beobachtungen an verschiedenen Tagen ... nehmen bei wachsenden Zenithdistanzen der Sonne etwa in demselben Verhältnisse zu, wie die Längen der von den Sonnenstrahlen in der Atmosphäre durchlaufenen Wege.“ Und: „Der Anblick des weniger brechbaren Theiles des Spectrums

---

1) G. Müller, Photometrische und spectroscopische Beobachtungen angestellt auf dem Gipfel des Säntis. Publikat. des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam 8. 1893.

ist im grossen und ganzen auffallend ähnlich dem in der Ebene an kalten und trockenen Wintertagen, was mit der beobachteten Thatsache im Einklang steht, dass der Dunstdruck auf dem Berge im Sommer etwa ebenso gross ist, wie in der Ebene im Winter. Sorgfältige Intensitätsschätzungen der atmosphärischen Linien bei *D* und *C* können also ein brauchbares Mittel sein, um die Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mit der Höhe des Beobachtungsortes zu prüfen.“

Durch das freundliche Entgegenkommen des Directors des benachbarten astrophysikalischen Observatoriums, Hrn. Geheimrath H. C. Vogel, war mir die Möglichkeit gegeben, die spectroskopischen Untersuchungen nach den von Cornu und Müller aufgestellten Grundsätzen unter den günstigsten physikalischen Bedingungen weiter zu führen, indem mir bereitwilligst die Erlaubniss gewährt wurde, das grosse Spectrometer daselbst zu benutzen. Die lebhafteste Unterstützung erfuhr der Verfasser dabei von Hrn. Prof. Müller, welcher nicht allein den Fortgang der Arbeit mit grossem Interesse begleitete, sondern dieselbe auch oftmals durch Rath und That förderte. Gerade dadurch, dass die Beobachtungen öfter in unabhängiger Weise von zwei Beobachtern ausgeführt wurden, ist die Zuverlässigkeit und Sicherheit der Resultate erheblich erhöht worden. Ich ergreife gern auch an dieser Stelle die Gelegenheit, den beiden Herren für ihre Liebenswürdigkeit und rege Theilnahme an der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In Bezug auf das Spectrometer kann ich mich auf wenige Angaben beschränken, da die Einrichtungen nicht erheblich von den sonst gebräuchlichen abweichen; auch die Justirung des Instrumentes, die Einstellung des zu beobachtenden Spectrums und die Ausführung der Beobachtungen geschah unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln, wie sie bei derartigen Untersuchungen in der Physik gebräuchlich sind. Die Brennweite des Beobachtungs- wie Collimatorfernrohres betrug 1 m; die Spaltöffnung an letzterem, deren Einstellung mittels Mikrometerschraube geschah, wurde während der Zeit der Messungen unverändert beibehalten. Da indessen die baulichen Einrichtungen es nicht gestatteten, die Sonne

vom Aufstellungsorte dieses Spectrometers aus vom Aufgange bis zum Untergange zu verfolgen, wurden gelegentlich noch mit einem anderen Spectralapparate<sup>1)</sup> Beobachtungen angestellt, welcher in einem Häuschen auf dem Dache des Observatoriums untergebracht war. Dieses Instrument bestand aus zwei Fernrohren von 37 mm Objectivöffnung und 400 mm Brennweite, welche auf einem starken Holzgestell unveränderlich befestigt waren. Zur Erzeugung des Spectrums diente ausschliesslich ein Metallgitter, welches auf der Rowland'schen Theilmaschine hergestellt war; es wurde stets dieselbe Seite von dem direct reflectirten Spaltbilde zur Beobachtung benutzt. Bei einer Länge von 80 mm und einer Breite von 53 mm enthält die Gitterfläche auf jeden englischen Zoll 14 436 Striche; somit beträgt die Entfernung je zweier Striche 0,0017596 mm. Während der ganzen Dauer der Untersuchung kam nur das Spectrum der dritten Ordnung, welches bei weitem das lichtstärkste und beste war, zur Verwendung. Die Beobachtungen geschahen bei unveränderter Lage der beiden Fernrohre zu einander; am grossen Spectrometer bildeten dieselben einen Winkel von 70°, beim kleinen Apparate von 30°. Grosse schwarze Leinwandschirme schützten das Auge vor diffusum Tageslicht; auch vom Gitter wurde seitliches Licht sorgfältig ferngehalten.

In verschiedener Hinsicht schien es vortheilhaft, die atmosphärischen Linien der Gruppen *C* und *D* zur Beobachtung heranzuziehen. Einmal ist der Nachweis nicht unwichtig, ob die Aenderungen der Wasserdampflinien an weit getrennten Stellen des Spectrums gleichmässig vor sich gehen, andererseits wurde diese Auswahl getroffen, um die Grenzen der Genauigkeit der gewählten Schätzungsmethode in Gruppen von verschiedener Linienintensität zu prüfen, und schliesslich konnte der farbige Hintergrund — bei *D* gelb, bei *C* roth — die Empfindlichkeit des Auges beeinflussen und somit nicht ohne Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Messungen sein.

Der Weg, welcher bei den von mir ausgeführten spectrokopischen Beobachtungen der tellurischen Linien bei *C* und *D* eingeschlagen wurde, um den veränderlichen Charakter der-

1) Mit diesem Instrumente waren die Beobachtungen auf dem Säntis ausgeführt worden.

selben zu studiren, weicht nicht unwesentlich von dem Verfahren Müller's und Cornu's ab. Auf Veranlassung des ersteren habe ich den Versuch gemacht, ein in der Astronomie bei der Beobachtung der veränderlichen Sterne zur Anwendung gebrachtes Verfahren, welches in grossem Umfange und mit bestem Erfolge Verwendung findet und das unter dem Namen der „Stufenschätzungsmethode“ bekannt ist, auf die vorliegenden Verhältnisse zu übertragen. Das Charakteristische dieser Methode besteht darin, dass nicht *Intensitätsverhältnisse*, sondern *Intensitätsunterschiede* zur Beurtheilung gelangen. Da nun das menschliche Auge die Fähigkeit besitzt, noch minimale Helligkeitsunterschiede mit Schärfe zu erkennen, so ist durch Verwerthung dieser Eigenschaft des Auges ein Verfahren gewonnen worden, welches in der Astronomie zu Resultaten geführt hat, die an Genauigkeit nicht hinter den mittels physikalischer Hilfsmittel erhaltenen Bestimmungen zurückstehen. In ähnlicher Weise wie in der Astronomie definire ich die Bedeutung einer *Stufe* in der folgenden Weise: Wenn von zwei nicht allzu weit voneinander entfernten Spectrallinien bei wiederholter abwechselnder Betrachtung die eine ebenso häufig wie die andere als die intensivere erscheint, so sage ich: „es findet vollkommene Gleichheit zwischen beiden statt, es ist kein Stufenunterschied vorhanden“. Wird aber die eine Linie bei wiederholter Betrachtung häufiger als die andere für die stärkere erklärt, so nenne ich den Intensitätsunterschied eine Stufe. Ist es auf den ersten Blick und bei erneuter Prüfung stets zweifellos ersichtlich, welche von den beiden Linien die intensivere ist, so unterscheiden sich nach meiner Definition die Linien um zwei Stufen. Ein noch deutlicher in die Augen springender Unterschied wird als „drei Stufen“ bezeichnet. Noch weiter zu gehen ist im allgemeinen nicht rathsam, weil dann die Sicherheit der Beurtheilung gänzlich aufhört; nur in Ausnahmefällen wird man eine Intensitätsdifferenz von vier Stufen direct schätzen dürfen.

Vergegenwärtigt man sich das Bild, welches das Spectroskop bei verschiedenem Sonnenstande in der Gegend von *D* und *C* dem Auge darbietet, so unterliegt es keinem Zweifel, dass den Hauptanhalt bei der Beurtheilung der atmosphärischen Linien der Grad ihrer Schwärzung ausmacht, welche in

stärkerem Maasse als ihre Verbreiterung Aenderungen unter verschiedenen meteorologischen Verhältnissen erfährt; und die Vergleichung wird um so zuverlässiger ausfallen, je weniger die in Betracht kommenden Linien in der Breite verschieden sind. Bei der Auswahl der Vergleichslinien musste naturgemäß diesem Umstande Rechnung getragen werden, da andererseits die Intensitätsbestimmungen auch erheblich erschwert worden wären. Trotzdem war es nicht immer möglich, unter den günstigsten Bedingungen die Schätzungen auszuführen, sofern die Linien wohl in der Breite, aber nicht in der Schwärzung übereinstimmten. In diesem Falle musste zur richtigen Beurtheilung der Wasserdampflinie auch der Grad der Schwärzung der in der Stufenfolge nächst höheren Linie berücksichtigt werden, und in entsprechender Weise wurde der Stufenwerth der veränderlichen Linie um eine mittlere Grösse erhöht. Vor allem war es wichtig, bei der Schätzung nur scharfe Linien zu benutzen. Ich will hierbei gleich Gelegenheit nehmen zu bemerken, dass man gar zu leicht geneigt ist, die intensiveren Linien auch als die breiteren aufzufassen.

Was nach anderer Richtung hin die Genauigkeit der Vergleichungen anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass die Schätzungen um so sicherer ausfallen werden, je näher innerhalb gewisser Grenzen die zu vergleichenden Linien bei einander stehen; jedenfalls ist es von grossem Vortheile, wenn sich dieselben gleichzeitig im Gesichtsfelde befinden, sodass diese mit einem Blicke übersehen werden können. War man gezwungen, das Beobachtungsfernrohr oder das Gitter um eine kleine Strecke zu bewegen, so war die Sicherheit schon etwas beeinträchtigt. Bei den vorliegenden Verhältnissen am grossen Spectrometer war es bei der Ausdehnung der in der Nähe von  $D$  beobachteten Spectralgegend beim Uebergange vom einen Ende zum anderen nothwendig, das Ocular etwas zu verstellen, um die Bestimmungen bei gleicher Schärfe der zu vergleichenden Linien ausführen zu können; da nun einige Wasserdampflinien diese extreme Lage im Spectrum einnahmen, so wurde bei besonders grosser Entfernung der unveränderlichen Vergleichslinien unter solchen Umständen die Messung sehr erschwert. Es dürfte rathsam erscheinen, eine grössere Anzahl von

Metalllinien von gleicher Intensität aufzustellen, deren Lage stets die Möglichkeit grösserer Nähe mit den zu schätzenden Linien gewährt; leider sind völlig übereinstimmende Linien in dem untersuchten Spectralgebiete keineswegs häufig. Von grösster Bedeutung ist auch die Helligkeit des Spectrums, die schon durch den Vorübergang von Cirruswolken vor der Sonnenscheibe beeinflusst wird; nicht immer liess sich das Aussehen durch das Einschalten einer Linse in den Gang der Lichtstrahlen derart verbessern, dass zuverlässige Resultate erzielt werden konnten, da die Linien dann meist nicht die frühere Schärfe aufwiesen.

In ähnlicher Weise wie in der Astronomie ein System von Fundamentalsternen aufgestellt wird, deren Helligkeiten mit grosser Genauigkeit ermittelt sind und, an welche die Gesamtheit der übrigen Sterne durch Differenzmessungen angeschlossen wird, sind hier von einer Reihe unveränderlicher Spectrallinien von verschiedener Stärke die Stufenunterschiede genau bestimmt worden. Diese Linien bilden gewissermassen das Fundament der ganzen Arbeit; von deren Sicherheit ist zum grossen Theile die Genauigkeit der ausgeführten Schätzungen abhängig. Bei der Auswahl dieser Linien, welche die Anhaltspunkte für die späteren Messungen boten, ist ausser der Schärfe auch die möglichst gleichmässige Vertheilung derselben über das Spectrum berücksichtigt worden. Den Ausgangspunkt bildeten die schwächsten Linien, von denen ausgehend immer stärkere angeschlossen wurden; doch waren die Festsetzungen leider nicht immer so zu treffen, dass die aufeinanderfolgenden Linien stets nur um eine Stufe differirten; in solchen Fällen wurde der Stufenunterschied durch Vermittelung von Hüllslinien bestimmt. So entstand die folgende Scala bei *D* und *C*.

Die Vergleichenungen wurden sowohl von Müller wie von mir vielfach wiederholt, um die denkbar grösste Sicherheit in der Stufenfolge zu erreichen. Die Scala, welche jetzt vorliegt, kann als zuverlässige Grundlage der Messungen betrachtet werden. In den Uebersichten sind die Vergleichslinien bei *D* und *C* in aufsteigender Stärke aufgeführt; um die genaue Lage zu kennzeichnen, sind die Wellenlängen beigefügt, wie ich dieselben in der Abhandlung Müller's vorgefunden habe.

Eine weitere Columnne lässt die Stufenunterschiede der einzelnen Linien in Bezug auf die schwächste erkennen. Die Reihen sind unabhängig voneinander entstanden; doch liegt kein Grund vor zu der Annahme, dass der Stufenwerth in beiden Fällen ein abweichender ist.

*D-Gruppe.*

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge	Stufenunterschied in Bezug auf I
I	590,286 $\mu\mu$	0
II	592,249	3
III	589,963	6
IV	589,146	7
V	591,037	11
VI	595,344	14
VII	593,001	18
VIII	592,812	19
IX	591,653	21
X	590,598	23
XI	595,301	26
XII	595,703	27
XIII	593,499	28
XIV	594,886	29

*C-Gruppe.*

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge	Stufenunterschied in Bezug auf 1
1	648,312 $\mu\mu$	0
2	651,887	3
3	649,930	5
4	649,676	7
5	648,219	10
6	649,723	14
7	647,197	15
8	650,000	16
9	649,412	20
10	649,532	22

Leider war es nicht möglich, die Linien von verschiedener Stärke gleichmässig über das Spectrum zu vertheilen; die vorliegende Tabelle zeigt, dass bei *D* die stärkeren Vergleichslinien mehr nach dem rothen Ende zu, die schwächeren zum grössten Theile auf der entgegengesetzten Seite sich befinden.

Im Zusammenhange mit den Scalen ist nun eine Reihe von Wasserdampflinien fortlaufend beobachtet worden. Ich



habe mich nicht auf eine einzelne Linie in jeder Gruppe beschränkt, sondern in jeder sind regelmässig sechs Linien von verschiedener Stärke auf ihre Intensität geprüft worden; kürzere Beobachtungsreihen liegen aus der *D*-Gegend noch von anderen Wasserdampflinien vor. Die grössere Auswahl von sechs wurde deshalb getroffen, um die Sicherheit der Endresultate zu erhöhen und einen besseren Einblick in die Genauigkeit der Methode zu gewähren. Da die untersuchten Absorptionslinien tellurischer Natur in der Stärke voneinander abwichen, so mussten bei der Schätzung stets mehrere Linien zum Vergleiche herangezogen werden, wodurch wiederum etwaige noch vorhandene geringe Unsicherheiten in der Scala bei der Vereinigung aller zum Mittelwerthe in Wegfall kamen. Auch bei der Auswahl der veränderlichen Linien war die Schärfe des Aussehens und die günstige Lage zur Scala entscheidend; eine Ausnahme von dem letzteren Punkte bildete nur eine Liniengruppe, für welche von Cornu<sup>1)</sup> die Bezeichnung „le petit triplet“ eingeführt ist, und welche trotz der weniger günstigen Lage am Ende der untersuchten Spectralgegend in den Kreis der fortlaufenden Beobachtung gezogen wurde, da dieselbe durch die vorangegangenen Untersuchungen von Cornu über den veränderlichen Charakter jener ein besonderes Interesse beanspruchte. In der folgenden Tabelle sind die Linien bei *D* und *C* in abnehmender Stärke angeordnet und mit Buchstaben bezeichnet worden; die lateinischen wurden für die Wasserdampflinien bei *D* verwendet, die griechischen für jene bei *C*, zur Orientirung ist die Wellenlänge jeder Linie beigefügt.

<i>D</i> -Gruppe.	
Bezeichnung der Linien	Wellenlänge
<i>a</i>	591,993 $\mu\mu$
<i>b</i>	591,936
<i>c</i>	590,177
<i>d</i>	593,240
<i>e</i>	595,820
<i>f</i>	595,890

1) *a*, *b* bilden mit einer dritten hier nicht aufgeführten Linie (doppelt und unscharf) nach Cornu „le grand triplet“; *e*, *f* und eine nicht genannte dritte Linie bilden „le petit triplet“. Beide Liniengruppen fallen bei Besichtigung des Spectrums der *D*-Gegend infolge ihrer Anordnung — je drei in gleichen Abständen voneinander — sofort in die Augen.

## C-Gruppe.

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge
$\alpha$	651,524 $\mu\mu$
$\beta$	649,115
$\gamma$	648,043
$\delta$	648,312
$\epsilon$	649,325
$\zeta$	647,349

Diese Linien wurden nun regelmässig während jeder durch günstige Witterungsverhältnisse ermöglichten Beobachtungsreihe durch Schätzung in die Scala der Vergleichslinien eingefügt, und zwar wurde dabei in der Weise verfahren, dass sowohl die nächst intensivere als die nächst schwächere Vergleichslinie bei der Beurtheilung berücksichtigt wurde. So entstanden die Resultate der Beobachtungen, welche in den folgenden Uebersichten aufgeführt sind. Die Angaben über die Linien bei *C* sind weniger zahlreich, als die bei *D*, da erst nahezu einen Monat später mit den Beobachtungen jener begonnen wurde. In den ersten Columnen findet man das Datum, die mittlere Zeitangabe nach Ortszeit während der Ausführung der Beobachtungsreihe, welche unter günstigen Verhältnissen ca. 5 Minuten umfasste, und die diesen Zeitangaben entsprechenden Zenithdistanzen der Sonne. Auf Grund der letzteren Werthe gelangte man unter Zuhülfenahme einer Tabelle von Laplace, welche sich in der Dissertation von Maurer<sup>1)</sup> abgedruckt findet, zu der von dem spectroscopisch untersuchten Lichtstrahle zurückgelegten Wege innerhalb der Atmosphäre, welche Zahlen die vierte Columnne ausfüllen. Dabei ist zu bemerken, dass diese sich sämmtlich auf diejenige Atmosphärenschicht als Einheit beziehen, welche vom Lichte bei der Zenithdistanz der Sonne gleich 0 durchheilt werden würde. Sodann folgen die Stufenwerthe für die einzelnen Linien, welche in der letzten Columnne zum Mittelwerthe vereinigt sind; dieser hat bei den späteren Betrachtungen ausschliesslich als Ausdruck für die Veränderlichkeit des Wasserdampfgehaltes der Luft Verwendung gefunden.

1) M. J. Maurer: Die Extinktion des Fixsternlichtes in der Atmosphäre in ihrer Beziehung zur astronomischen Refraktion. Zürich 1882. Inaug.-Dissertation.

Tabelle A.  
D-Gruppe.

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	b	c	d	e	f	Mittel
August 9	11 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> a. m.	36,7	1,25	20	20	18,5	17	12	10	16,2
10	9 23	48,7	1,51	28,5	27	26	25	21	18,5	24,3
10	11 45	31,0	1,24	25	24	24	22	18	15	21,3
11	9 5	51,3	1,60	30	30	28,5	27	22	20	26,2
12	9 5	51,5	1,61	30,5	28,5	29	28	23	20	26,5
12	11 5	39,2	1,29	27,5	27	26	24	19	16	23,2
13	9 4	52,1	1,62	29,5	28,5	27	26	20,5	19	26,1
15	12 17 p. m.	38,3	1,28	25	24	23	22	17	14	20,8
16	9 4 a. m.	52,6	1,64	26	25	24	21	17	15	21,3
17	11 26	39,7	1,30	19	19	15	15	9	8	14,2
18	9 6	52,8	1,65	22	21	21	20	15	13	18,7
18	11 0	41,3	1,33	20	22	18	18	13	10,5	16,9
19	11 20	40,6	1,31	21	21	19	18	15	13	17,8
20	8 58	54,4	1,72	22	22	22	22	17	15	20,0
20	11 23	40,7	1,31	21	21	21	19	15	13	18,3
21	9 8	53,4	1,68	30	30	28,5	28	23	22	26,9
22	9 1	54,4	1,72	31	31	29	27	22	19	26,5
22	11 22	41,4	1,33	28,5	28	26	24	19,5	18	24,0
23	11 22	41,8	1,34	23	23	23	21	15	13	19,2
24	9 6	54,3	1,71	32	31	31	29	24,5	22	28,2
24	11 34	41,7	1,33	29	28	27	25	20	18	24,5
26	8 57	56,0	1,79	23	22	21	20	15	13	19,0
26	11 32	42,4	1,35	21,5	21,5	18,5	18,5	13	11	17,3
27	11 32	42,7	1,36	30	29	27	25,5	22	19	25,4
28	9 4	55,6	1,77	24,5	24	23	22,5	18	14	21,0

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	b	c	d	e	f	Mittel
August 29	9 <sup>h</sup> 11 <sup>m</sup>	55,0	1,74	32	31	31	39	24	22	28,2
30	9 0	56,7	1,82	27,5	26	24	25	20	18	23,4
31	11 18	44,3	1,40	25	22	22	22	17	15	20,5
31	9 12	55,5	1,76	23	22,5	23	19	16,5	14	19,7
Septbr. 1	9 0 a. m.	57,2	1,85	29	29	28	26	22	19	25,5
1	11 38	44,3	1,40	26,5	27,5	24	22	18,5	17	22,6
2	8 59	57,6	1,87	22	23	20	20	15	13	18,7
2	11 54	44,5	1,40	21	21	18	18	13	11	17,0
3	9 2	57,4	1,86	28	27	25	24	21	18	25,8
4	8 59	58,1	1,89	25	24	23	22	18	16	21,3
4	11 26	45,8	1,43	22	21,5	22	20	16	14	19,2
5	8 59	58,5	1,91	31	29,5	29	28	23	21	26,9
6	8 59	58,8	1,93	30	29	29,5	27,5	22	20	26,3
6	11 22	46,5	1,46	28,5	27	26,5	25	20	18	24,2
7	9 2	58,6	1,92	32,5	30,5	31	29	24	21,5	25,1
7	11 28	46,7	1,46	30	28,5	29	27	22	21	26,2
8	9 15	57,3	1,86	28,5	27	27	24,5	22	19	24,7
9	11 22	47,7	1,49	27	27	24,5	22	20	18	23,1
10	9 2	59,4	1,96	28	28	27	24,5	22	20	24,9
10	11 28	47,8	1,49	25	25	24	22	20	18	22,3
11	8 54	60,7	2,03	25	25	24	22	18	15	21,5
11	11 18	48,5	1,51	26	26	24	22	19	17	22,2
12	8 44	62,3	2,14	30	29	28	26	22	20	25,8
13	8 42	62,9	2,18	29	28	27	25	22	20	25,2
15	10 59	50,8	1,58	24	24	23	21	16	14	20,3
15	11 50	49,3	1,53	24	24	22	20	16	14	20,0

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	b	c	d	e	f	Mittel
Septbr. 16	11 <sup>h</sup> 44 <sup>m</sup>	49,7	1,54	24	23	22,5	20,5	16	14	20,0
17	11 46	50,1	1,55	27	27	26	24	19	17	23,3
18	8 56	62,8	2,18	28,5	28	27,5	26	22	19	25,2
19	11 28 a. m.	51,3	1,60	25	25	24	22	18	15	21,5
20	8 48	64,1	2,28	22	22	21	20	17	15	19,5
21	9 52	57,6	1,87	21	21	20	18,5	15	13	18,1
22	11 40	51,7	1,61	19	20	18,5	16,5	13	11	16,3
23	8 44	65,3	2,38	27	27	26	22	19	17	23,0
24	10 58	55,6	1,68	22,5	23	22	21	17	15	20,1
25	8 52	64,5	2,31	24	24	23	22	18	15	21,0
26	10 52	54,0	1,70	22	21,5	20,5	18,5	15	13	18,4
27	8 52	64,3	2,33	27	26,5	25,5	22	18,5	16	22,6
28	11 22	53,2	1,67	24	24	23,5	21,5	17	14	20,7
29	10 52	54,7	1,73	20,5	20,5	19,5	18	12	9,5	16,7
30	12 16 p. m.	53,4	1,68	20	20	19	18	11,5	9	16,3
1	8 38 a. m.	67,1	2,55	29	28	28	26	22	20	25,5
2	11 22	54,0	1,70	23	22	22	20	16	14	19,5
3	8 40	67,2	2,56	24	24	23	22	18	16	21,2
4	10 58	55,2	1,75	22	22	21	18,5	16	14	18,9
5	8 45	66,9	2,53	31	31	30	28	23	21	27,3
6	11 6	55,2	1,75	28	28	28	25	21	18,5	24,8
7	8 54	66,1	2,45	29	29	28,5	27	22	20	25,8
8	10 58	55,9	1,78	27	27	26	25	20	18	23,8
9	8 59	65,9	2,43	31	30	30	28	24	22	27,5
10	11 42	55,2	1,75	29	28	28	26	22	19	25,3

Tabelle B.  
C-Gruppe.

Datum	Mittlere Zeit Potadam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$	Mittel
Septbr. 1	9 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup> a. m.	56,0	1,79	16	16	14	11	10	3,5	11,8
1	11 33	44,4	1,40	14	14	12	8,5	7	2	9,6
3	9 21	54,5	1,72	16	16	12	10	9	3	11,0
3	11 18	45,4	1,42	13	12	11	8	6	1	8,5
4	9 19	55,7	1,78	14	14	12	9	8	1	9,7
4	11 22	45,8	1,43	12,5	12	10	6	4	—	7,1
5	9 10	57,1	1,84	18	16,5	15	13	11,5	6	13,7
5	11 14	46,5	1,45	16	16	14	11	11	3,5	11,9
6	9 8	57,5	1,86	18,5	19	16	14	12	6	14,2
6	11 16	46,7	1,46	16	16	13	11	10	3	11,5
7	11 20	46,9	1,47	18	18	14	12	12	4	13,0
8	11 10	47,7	1,48	14	13	11	9	7	2,5	9,4
9	8 58	59,6	1,97	15	15	12,5	11	10	4	11,2
9	11 26	47,5	1,48	13	12,5	11,5	9	8	2	9,3
10	9 11	58,3	1,90	18	16	13	12	11	4	12,3
10	11 37	47,6	1,48	15	14	12	10	8,5	0	9,9
11	11 21	48,4	1,50	16	15	12	9,5	9	2	10,6
12	8 52	61,1	2,06	16,5	16	14	11	10	4	11,9

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien					
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	Mittel
Septbr. 12	11 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup> a. m.	49,2	1,53	14	12,5	10,5	8,5	7	8,8
19	8 49	63,5	2,23	16	16	14	12	11	12,2
19	11 31	51,1	1,59	14	13	11	9	7	9,3
22	8 51	64,4	2,30	17	15	12	10	9	10,8
22	10 48	53,8	1,69	13	12	10	8	6,5	8,1
23	8 54	64,2	2,29	14	13	11,5	9	7	9,3
23	10 46	54,3	1,71	12	11	10,5	8	4	7,3
24	8 57	64,2	2,29	16	14	11	9	8	9,7
24	11 27	53,1	1,66	14	12	10	8	6	8,2
26	8 43	66,7	2,51	16	16	12,5	12	11	11,9
26	11 26	53,9	1,70	12,5	11	10	8	6	7,8
27	8 46	66,4	2,48	15	14	12	9,5	9	10,1
27	11 1	55,0	1,74	13	12	10	7	6	7,8
28	8 59	65,2	2,37	17	17	14	12,5	12	13,1
28	11 1	55,4	1,76	16	15,5	12,5	11	10	11,2
29	8 59	65,5	2,40	19	18,5	15	12,5	11,5	13,8
29	10 53	56,2	1,80	16,5	15,5	13,5	11,5	10	11,3
30	8 41	67,9	2,64	22	22	19	15,5	15	17,4
30	11 36	55,2	1,75	17	18	14,5	13	11,5	13,3



Schon ein flüchtiger Blick auf diese Zusammenstellungen zeigt, dass die stärkste Vergleichslinie der *D*-Gruppe XIV wiederholt bei den Schätzungen um einige Stufen überschritten wurde, während als schwächste Vergleichslinie IV herangezogen wurde; andererseits ergibt Tabelle B, dass die obere Grenze der Scala bei der *C*-Gruppe ausreichte, aber  $\zeta$  wiederholt hinter der schwächsten Linie 1 an Intensität zurückblieb. Um nun ein Urtheil über die Genauigkeit der angewandten Methode und einen Einblick in die Zuverlässigkeit der Schätzungen zu erhalten, habe ich die Fehlergleichungen in der gebräuchlichen Weise aufgestellt.

Die Berechnung geschah unter der Annahme, dass die Aenderungen der einzelnen Wasserdampflinien desselben Spectralgebietes von einem Termine zum anderen in gleicher Weise um denselben Stufenwerth vor sich gegangen seien. Sodann ergibt sich zur Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers für eine einzelne Linienschätzung der Ausdruck:

$$\mu = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{v^2}{(n-1)(m-1)}}$$

und somit für den Mittelwerth einer täglichen Beobachtungsreihe:

$$q = \frac{\mu}{\sqrt{m}},$$

wo  $v$  die Summe aller Fehlerquadrate,  $n$  die Anzahl der Beobachtungsreihen und  $m$  die Zahl der Linien für jede Reihe bedeutet; also in der *D*-Gruppe

$$n = 76$$

$$m = 6,$$

in der *C*-Gruppe:

$$n = 37$$

$$m = 6.$$

Aus beiden Gruppen ergibt sich als wahrscheinlicher Fehler einer einzelnen Schätzung der gleiche Werth:

$$\mu = \pm 0,45$$

Stufen. Fasst man nach Ausführung der einzelnen Rechnungen besondere Einzelheiten derselben in das Auge, so gelangt man zu interessanten Schlüssen über die Güte der Messungen.

Zunächst zeigte ein Ueberblick über die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von den Ausgleichswerthen, dass in der *D*- wie in der *C*-Gegend bei allen sechs Linien fast gleich viele positive und negative Vorzeichen vorkommen. Eine deutliche Beeinflussung bei der Schätzung tritt dabei nur bei der Linie *f* hervor, welche in 55 von 76 Fällen dasselbe Vorzeichen wie *e* besitzt; beide Linien sind bekanntlich dicht bei einander gelegen.

Aus der Betrachtung der Summen der Fehlerquadrate der einzelnen Linien von den ausgeglichenen Werthen ergibt sich, dass fast alle Linien bei *D* mit gleicher Genauigkeit geschätzt wurden; eine wenig grössere Unsicherheit besitzen *b* und *f*; wesentlich grössere Unterschiede treten bei den entsprechenden Zahlen aus den Werthen der Linien bei *C* hervor, welche gleiche Zuverlässigkeit für  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  aussprechen, und erheblich geringere Genauigkeit namentlich für  $\zeta$  angeben. Dieses auffallende Resultat dürfte auf den Mangel an einer noch schwächeren Vergleichslinie zurückzuführen sein, welche als untere Grenze bei manchen Schätzungen noch Verwendung finden konnte.

Die vorliegenden Tabellen gestatten auch, die mittleren Intensitätsunterschiede der geschätzten Linien kennen zu lernen. Bezeichnet man die mittlere Intensität der schwächsten Linie mit 0, so zeigen sich folgende Stufenunterschiede:

$a = 9,6$	$\alpha = 12,9$
$b = 9,1$	$\beta = 12,4$
$c = 8,1$	$\gamma = 10,0$
$d = 6,5$	$\delta = 7,7$
$e = 3,2$	$\epsilon = 6,5$
$f = 0,0$	$\zeta = 0,0$

Ein directer Aufschluss über die Aenderungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre innerhalb mehrerer Stunden oder von Tag zu Tag lässt sich aus den übermittelten Beobachtungen nicht ohne weiteres entnehmen, da dieselben meist bei verschiedenem Sonnenstande ausgeführt sind. Der Einfluss der Weglänge tritt ganz auffallend schon darin hervor, dass die Morgenbeobachtungen fast regelmässig grössere Linienintensitäten aufweisen als die Mittagbeobachtungen. Man wird aber nur dann ein Bild von den Quantitätsänderungen des Wasserdampfes im Luftmeere geben können, wenn alle Werthe auf

dieselbe Wegstrecke reducirt worden sind. Würde man die vorhandenen Beobachtungen auf 1,50 Schichteinheiten beziehen, welchen ein Sonnenstand bei  $48,3^\circ$  Zenithdistanz entsprechen würde, so würden für die obigen Resultate Correctionen für höchstens 0,78 Wegeinheiten nothwendig sein. Weit ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Winter- und Sommerbeobachtungen combiniren muss. Würden dabei nur um die Mittagszeit ausgeführte Schätzungen in Frage kommen, so würden doch noch ca. drei Schichteinheiten zu berücksichtigen sein. Die Schwierigkeit der Reduction lässt sich natürlich umgehen, wenn alle Messungen während des ganzen Jahres bei demselben Sonnenstande ausgeführt werden. Die Vortheile würden aber durch Unsicherheiten in anderer Beziehung leicht verloren gehen, da man in diesem Falle gezwungen wäre, die Scala aus Mangel an genügender Anzahl von stärkeren Vergleichslinien in der bisher beobachteten Spectralgegend über dieselbe hinaus auszudehnen, sodass unter Umständen die zu vergleichenden Linien in nicht unbeträchtlicher Entfernung sich befinden. Auch darf man nicht vergessen, dass zur Zeit des tiefsten Mittagsstandes der Sonne, bei dem die Zenithdistanz  $75,9^\circ$  beträgt, und welcher wohl für die Beobachtungszeit während des Jahres bestimmend sein dürfte, die Beobachtungen in der warmen Jahreszeit häufig durch Wolken beeinträchtigt werden können, sodass die Continuität einer längeren Beobachtungsreihe gefährdet wird. Sodann möchte ich hervorheben, dass die Wasserdampflinien im Winter beim höchsten Stande der Sonne oft so schwach erscheinen, dass eine genaue Schätzung nur bei sehr lichtstarkem Spectrum möglich ist. Solche Schwierigkeiten machten sich schon beim Beginne der kalten Jahreszeit bemerkbar; bei der Beobachtung am 30. November 1895 um die Mittagszeit war in der *C*-Gruppe  $\zeta$  ganz verschwunden, während die übrigen Absorptionslinien des Wasserdampfes so schwach waren, dass keine Vergleichslinie zur Schätzung ausreichte; auch in der *D*-Gegend trat die Armuth der Atmosphäre an Wasserdampf in dem wenig intensiven Aussehen der betreffenden Linien stark hervor; *e* und *f* entzogen sich völlig der Beurtheilung; wie ich beiläufig bemerken will, waren nur zwei Wasserdampflinien zwischen  $D_1$  und  $D_2$  erkennbar.

Mit Hinblick auf die bei der vorliegenden Untersuchung nothwendigen Reductionen an den Schätzungen wurden von Anfang an, so oft es anging, an jedem Tage zweimal Messungen bei verschiedenem Sonnenstande angestellt. Aus diesen Angaben lässt sich leicht ein Correctionsglied bestimmen, sofern nur der gesetzmässige Zusammenhang zwischen Weglänge und Stufenwerth der Linien bekannt ist. Nach Cornu und Müller soll die Zunahme der Linienintensität der Vergrösserung des Luftweges direct proportional sein. Bei der Bedeutung, welche dieses Gesetz im vorliegenden Falle besitzt, schien es mir wichtig, dasselbe noch einmal eingehend zu prüfen; zu dem Zwecke wurde eine Anzahl von Beobachtungsreihen bei dem verschiedensten Sonnenstande mit dem schon früher erwähnten kleineren Spectralapparate ausgeführt. Es ist nicht unmöglich, dass die Bedeutung des Stufenwerthes eine geringe Abweichung bei diesen Bestimmungen erfuhr, da einmal eine andere Spaltöffnung benutzt wurde, und das Spectrum, wenngleich ausserordentlich scharf und lichtstark, die Linien viel mehr zusammengedrängt aufwies; doch kann der Unterschied bei der Art der Schätzung nicht erheblich sein. Es wurden nur Wasserdampflinien in der *D*-Gegend verfolgt; der Zeitersparniss wegen während der Beobachtungen wurden nur zwei solcher Linien, *d* und *e*, zur Schätzung herangezogen, und zwar verhältnissmässig schwache, da sonst bei zunehmender Zenithdistanz der Sonne die Grenze der Scala bald überschritten worden wäre. Bei grösserem Wasserdampfgehalte der Luft wurde der Grenzpunkt früher erreicht, woraus sich die ungleiche Ausdehnung der Beobachtungsreihen erklärt. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass in einzelnen Fällen, in denen *d* sehr frühzeitig eine so grosse Intensität erreichte, um die Reihe nicht schon abzubreaken, nur *e* messend weiter verfolgt und der Werth für *d* später durch Interpolation ergänzt wurde. Die Beobachtungen fanden an heiteren Tagen mit fast wolkenlosem Himmel statt, an denen man ziemlich unveränderliche Verhältnisse auf grössere Entfernungen voraussetzen konnte. Ich gebe nunmehr die sämmtlichen Reihen wieder, in welchen folgende Anordnung getroffen war: Die erste Columnne enthält die Zeit der Beobachtung nach Ortszeit, sodann folgt der Mittelwerth der Linienintensität

von  $d$  und  $e$ , welchem sich in zwei weiteren Columnen die scheinbare Zenithdistanz der Sonne und die entsprechenden Weglängen in der hier gebräuchlichen Einheit anreihen; die letzten Spalten finden später Erwähnung. In übersichtlicher Weise kann man durch Anwendung des graphischen Verfahrens ein Bild von dem Zusammenhange zwischen Linienintensität und Weglänge gewinnen, indem man in ein rechtwinkliges Liniensystem die vom Lichtstrahle durchlaufenen Wegstrecken in der Luft als Abscissen und die entsprechenden Stufenwerthe der Linien als Ordinaten einträgt; die Verbindungslinie der Endpunkte der letzteren nähert sich einer Geraden. Man ist somit berechtigt, den Verlauf nach der Methode der kleinsten Quadrate durch eine Gleichung von der Form:

$$y = ax + b$$

darzustellen, wo  $y$  die beobachtete Linienintensität,  $x$  die Weglänge, in der bisher benutzten Einheit ausgedrückt,  $a$  die Stufenänderung bei der Vergrößerung des Weges um die Einheitsschicht und  $b$  eine Constante bezeichnet, deren Grösse durch den Anfangswerth der Scala bedingt ist. Für die einzelnen Beobachtungsreihen ergaben sich die folgenden Gleichungen:

August	19 p. m.	$y = 2,00 x + 20,41$
"	22 p. m.	$y = 6,20 x + 19,10$
Septbr.	4 a. m.	$y = 3,59 x + 19,47$
"	10 p. m.	$y = 4,79 x + 19,46$
"	22 p. m.	$y = 4,47 x + 17,40$
"	23 p. m.	$y = 2,86 x + 16,13$
"	28 p. m.	$y = 4,54 x + 19,54$
"	29 a. m.	$y = 3,92 x + 19,37$
"	29 p. m.	$y = 4,04 x + 20,93$
Octbr.	1 p. m.	$y = 4,42 x + 17,48$

Die mittels dieser Formeln berechneten Werthe für  $y$  sind in der vorletzten Columnne der Tabelle C mit der Ueberschrift „Berechn. Int.“ eingetragen, während sich in der letzten Columnne die Unterschiede von Beobachtung und Rechnung vorfinden.

Tabelle C.

Datum Mittlere Zeit Potsdam	Beob. Int. $\frac{d + e}{2}$	Scheinb. Zenith- distanz	Weg- länge	Berechn. Intensität	Beob.-Ber.
August 19					
3 <sup>h</sup> 54 <sup>m</sup> p. m.	22,2	60,5°	2,02	22,4	-0,2
5 4	24,2	70,9	3,03	24,5	-0,3
5 36	27,0	75,7	3,98	26,4	+0,6
5 57	29,0	79,0	5,10	28,6	+0,4
6 11	30,5	81,0	6,13	30,7	-0,2
6 20	32,5	82,4	7,15	32,7	-0,2
August 22					
3 <sup>h</sup> 54 <sup>m</sup> p. m.	25,8	61,4	2,08	25,8	0,0
4 50	30,5	69,6	2,85	30,6	-0,1
5 7	33,0	72,2	3,23	32,9	+0,1
September 4					
6 <sup>h</sup> 35,5 <sup>m</sup> a. m.	34,0	78,7	4,97	33,7	+0,3
6 55,5	29,5	75,6	3,95	30,1	-0,6
8 5,0	25,5	65,5	2,39	24,5	+1,0
8 39,5	22,5	60,6	2,03	23,2	-0,7
September 10					
2 <sup>h</sup> 9 <sup>m</sup> p. m.	23,2	54,7	1,73	23,0	+0,2
2 57	24,0	60,1	2,00	24,2	-0,2
3 27	25,8	64,0	2,27	25,5	+0,3
3 57	27,0	68,2	2,67	27,5	-0,5
4 37	32,0	74,0	3,58	31,8	+0,2
September 22					
3 <sup>h</sup> 13 <sup>m</sup> p. m.	24,0	66,6	2,50	23,5	+0,5
3 38	26,3	70,0	2,90	25,5	+0,8
3 58	27,0	72,7	3,33	27,6	-0,6
4 13	30,5	74,8	3,75	29,9	+0,6
4 23	31,0	76,2	4,12	31,7	-0,7
September 23					
11 <sup>h</sup> 8 <sup>m</sup> a. m.	17,5	53,3	1,67	18,0	-0,5
1 20 p. m.	17,5	55,6	1,77	18,3	-0,8
3 8	20,0	66,4	2,48	20,4	-0,4
3 28	22,0	69,0	2,77	21,2	+0,8
3 43	23,0	71,1	3,06	22,0	+1,0
3 58	23,5	73,1	3,40	23,0	+0,5
4 15	24,5	75,4	3,90	24,4	+0,1
4 28	25,8	77,3	4,46	26,0	-0,2
4 38	27,5	78,7	4,98	27,5	0,0
4 47	29,5	80,1	5,62	29,4	+0,1
4 58	31,5	81,7	6,60	32,1	-0,6

Datum Mittlere Zeit Potsdam	Beob. Int. $\frac{d + e}{2}$	Scheinb. Zenith- distanz	Weg- länge	Berechn. Intensität	Beob.-Ber.
September 28					
11 <sup>h</sup> 34,5 <sup>m</sup> a. m.	23,5	54,5°	1,72	22,8	+0,7
1 15,5 p. m.	23,3	57,3	1,86	23,4	-0,1
3 5,5	26,0	68,0	2,65	27,0	-1,0
3 18,0	27,8	69,5	2,84	27,9	-0,1
3 24,5	28,5	70,4	2,96	28,4	+0,1
3 34,5	29,2	71,8	3,17	29,4	-0,2
3 39,5	29,8	72,4	3,27	29,8	0,0
3 44,5	30,5	73,1	3,40	30,4	+0,1
3 49,5	31,7	73,8	3,54	31,1	+0,6
September 29					
7 <sup>h</sup> 39,5 <sup>m</sup> a. m.	31,2	75,8	4,01	31,1	+0,1
7 44,5	30,7	75,1	3,83	30,5	+0,2
7 49,5	30,0	74,4	3,67	29,8	+0,2
7 54,5	29,7	73,8	3,54	29,3	+0,4
7 59,5	29,0	73,1	3,40	28,5	+0,5
8 4,5	28,0	72,4	3,27	28,3	-0,3
8 9,5	27,2	71,7	3,15	27,8	-0,6
8 19,5	26,5	70,4	2,96	27,0	-0,5
8 29,5	26,0	69,1	2,78	26,3	-0,3
8 44,5	25,2	67,2	2,56	25,5	-0,3
11 9,5	23,0	55,6	1,77	22,4	+0,6
September 29					
2 <sup>h</sup> 29,5 <sup>m</sup> p. m.	26,1	64,2	2,29	26,2	-0,1
2 44,5	26,5	65,8	2,42	26,7	-0,2
2 59,5	27,2	67,6	2,61	27,4	-0,2
3 9,5	28,2	68,8	2,75	28,0	+0,2
3 19,5	29,0	70,2	2,98	28,7	+0,3
3 29,5	29,8	71,4	3,09	29,4	+0,4
3 39,5	30,2	72,8	3,34	30,4	-0,2
3 49,5	31,2	74,1	3,60	31,4	-0,2
October 1					
2 <sup>h</sup> 40,0 <sup>m</sup> p. m.	24,0	66,1	2,45	23,9	+0,1
2 53,0	24,5	67,6	2,61	24,6	-0,1
3 0,0	25,0	68,4	2,70	25,0	0,0
3 10,0	25,8	69,7	2,86	25,7	+0,1
3 20,0	26,5	71,0	3,04	26,5	0,0
3 30,0	27,5	72,3	3,25	27,4	+0,1
3 40,0	28,5	73,6	3,50	28,5	0,0
3 50,0	29,2	74,9	3,78	29,8	-0,6
4 0,0	31,8	76,3	4,15	31,4	+0,4

Diese Werthe gestatten einen Einblick in die Genauigkeit der einzelnen Schätzungen; aus der Grösse der Abweichungen ersieht man, dass dieselbe als wohl befriedigend bezeichnet werden kann. Auch ergibt sich, dass die Darstellung der Beobachtungen durch eine gerade Linie völlig gerechtfertigt ist.

Was die veränderliche Grösse von  $a$  anbetrifft, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass bei Vermehrung des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre auch der Stufenwerth für die Schichteinheit eine Vergrösserung erfahren wird. Fasst man die entsprechenden Werthe, welche sich durch Combination der Morgen- und Mittagbeobachtungen desselben Tages ergeben, genauer in das Auge, so gewahrt man, dass bei abweichendem Witterungscharakter noch erheblich grössere Stufenunterschiede für eine Schicht auftreten. Ich lasse die Zahlen hier folgen.

<i>D-Gruppe</i>		<i>C-Gruppe</i>	
Datum	Stufenunterschied pro Schichteinheit	Datum	Stufenunterschied pro Schichteinheit
August 10	11,1	Septbr. 1	5,6
12	10,0	3	8,3
18	5,6	4	7,4
20	4,2	5	4,6
22	6,4	6	6,8
24	9,7	9	3,9
26	3,9	10	5,7
30	6,9	12	5,9
Septbr. 1	6,4	19	4,5
2	3,6	22	4,5
4	4,5	23	3,4
6	4,5	24	2,1
7	4,1	26	5,3
10	5,5	27	3,2
11	1,3	28	3,1
15	6,0	29	4,2
19	6,4	30	4,6
21	6,9		
22	4,1		
23	4,3		
24	2,9		
25	8,0		
26	7,1		
27	2,8		
28	3,2		
29	3,0		
30	3,2		

Zur Erklärung der besonders auffallenden Werthe, wie solche sich am 10., 12., 24. August und 11. September ergeben haben, wird es nothwendig sein, die meteorologischen Verhältnisse genauer zu betrachten. Andererseits darf man nicht vergessen, dass den ersten Beobachtungen im August im grossen und ganzen eine grössere Unsicherheit anhaften wird, da diese Schätzungen noch nicht die spätere Sicherheit erreichten; auch



muss betont werden, dass bei der Auswerthung dieser Beobachtungen, welche sich an demselben Tage oft nur um wenige Zehntel der Schichteinheit unterschieden, für die Bestimmung des Stufenunterschiedes für die ganze Schichten-einheit vorhandene Ungenauigkeiten in grösserem Maasse in das Resultat eingingen.

Bezugnehmend auf den in der Tabelle *C* geführten Nachweis von der Proportionalität zwischen Weglänge und Linienintensität gehe ich nunmehr dazu über, die Vergleichbarkeit der einzelnen Beobachtungen direct zu ermöglichen. Wenngleich sich nicht leugnen lässt, dass die vorliegenden Beobachtungsreihen nicht ausreichen, um in grösster Allgemeinheit den Satz auszusprechen, da bei der Auswahl der Beobachtungstermine noch eine grössere Verschiedenheit der meteorologischen Zustände berücksichtigt werden musste, so wird man doch in den vorliegenden Fällen in den Monaten August und September, wo eine ausgesprochen starke Veränderlichkeit des Wetters meist nicht stattfand, von demselben Gebrauch machen können. Eine weitere Untersuchung über diesen wichtigen Gegenstand behalte ich mir für später vor.

In der folgenden Uebersicht sind die sämmtlichen Resultate auf eine Weglänge von 1,50 Schichteinheiten bezogen, weil diese Grösse einen mittleren Werth für die sämmtlichen Mittagbeobachtungen darstellt,

August 1	0 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup>	m. Z.	34,3	sch. Zenithd.	1,21	Schicht
Septbr. 30	0 0	„ „	55,2	„ „	1,75	„

welche in der Zusammenstellung die meiste Berücksichtigung gefunden haben, da diese bei der noch vorhandenen Unsicherheit in den Reductionsgrössen in vortheilhafter Weise nur das Anbringen von kleinen Correctionsgliedern nothwendig machten, sodass dadurch nur eine kleine Ungenauigkeit in die Resultate hineingetragen wurde. Die Reduction auf diese Weglänge wurde in der Weise durchgeführt, dass an dem Tage, an welchem eine Wiederholung der Schätzungen derselben Linien-gruppe bei verschiedenem Sonnenstande stattfand, der durch dieses Verfahren ermittelte Werth verwandt wurde; an den anderen Tagen mit nur einem Beobachtungstermine wurde unter Berücksichtigung aller vorhandenen Bestimmungen, mit Ausschluss der vom 10. und 12. August und 11. September,

der Mittelwerth 4,76 als Stufenunterschied für die Schicht-  
einheit in der *D*-Gegend und 4,89 in der *C*-Gruppe zu Grunde  
gelegt.

Tabelle D.

Datum	Linienint. pro 1,50 Sch.		Wasser- dampf gr pro cbm	Bemerkungen <sup>1)</sup>	
	bei <i>D</i>	bei <i>C</i>		Fernsicht	Niederschläge und electr. Erscheinungen
August 9	17,3		7,9	Hor. dunstig	☉ p. m.
10	24,2		11,1	Fernsicht	
11	25,7		12,0		☉ p. m.
12	25,5		11,8		☉ a. m., p. m.
13	24,5		11,8		☉ a. m., p. m., T p. m.
15	19,8		9,4		☉ a. m.
16	20,6		9,4	vorzügliche F.	☉ p. m.
17	15,1		7,8	vorzügliche F.	
18	17,9		8,0	Hor. dunstig	
19	18,7		8,3		
20	19,1		9,2	Hor. dunstig	
21	26,0		10,3	Hor. dunstig	gewitterdrohend p. m.
22	24,7		11,0	Hor. dunstig	
23	20,0		8,9		
24	26,1		13,0		☉ p. m., Γ p. m.
26	17,9		6,5	vorzügliche F.	
27	26,1		10,5		☉ a. m.
28	19,7		10,6		☉ a. m., p. m.
29	27,1		10,3		
30	21,2		10,6		☉ p. m.
31	18,5		9,5		
Septbr. 1	23,2	10,2	8,8		
2	17,4		9,8		
3	22,1	9,2	9,9		
4	19,5	7,6	10,0		
5	24,9	12,1	11,4		
6	24,4	11,8	12,4		
7	26,4	13,2	11,0		☉ p. m., Γ p. m.
8	23,0	9,5	11,3		
9	23,1	9,4	7,7		
10	22,3	10,0	7,8		☉ p. m., T p. m.
11	22,2	10,6	8,6		☉ p. m.
12	22,8	8,6	9,7		☉ a. m., p. m.
13	22,0		8,6		
15	19,8		8,2	Fernsicht	
16	19,8		9,3	Fernsicht	☉ a. m., p. m.
17	23,1		9,8	Hor. dunstig	☉ p. m.
19	20,9	8,9	9,8		
20	15,8		7,1	Fernsicht	
21	15,5		6,2	vorzügliche F.	
22	19,4	7,3	6,3		
23	17,6	6,9	6,4		

1) ☉ = Regen, T = Ferngewitter, Γ p. m. = Nahgewitter.

Datum	Linienint. pro 1,50 Sch.		Wasser- dampf g pro cbm	Bemerkungen	
	bei D	bei C		Fernsicht	Niederschläge und electr. Erscheinungen
Septbr. 24	20,2	7,8	8,0	} Hor. dunstig	gewitterdrohend p. m.
25	14,9		8,1		
26	18,1	6,6	8,0		
27	18,2	7,0	8,4		
28	24,0	10,4	9,4		
29	23,0	10,4	10,7		
30	24,5	12,2	10,4		

Die einzelnen Columnen geben Datum der Beobachtung, den Stufenwerth für 1,50 Schichteinheiten, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Gramm pro Cubikmeter in ungefähr 2,5 m Erhebung über der Erdoberfläche; die letzte Columnne enthält einige Bemerkungen, welche geeignet schienen, die Bedeutung solcher Messungen für die Physik der Atmosphäre noch besser hervortreten zu lassen.

Ehe ich indessen die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang der Ergebnisse dieser spectroscopischen Untersuchung mit gewissen physikalischen Erscheinungen und Vorgängen im Luftmeere hinlenke, möchte ich noch Gelegenheit nehmen, auf einen Unterschied in den Resultaten der Schätzungen der Wasserdampflinien bei *D* und *C* hinzuweisen. Ueberblickt man die folgenden Zahlen, welche die auf dieselbe Weglänge reducirten Stufenwerthe der Absorptionslinien des Wasserdampfes bei *D* und *C* von den Tagen ausdrücken, an welchen durch directe Beobachtungen auch gleichzeitig der Reductionswerth für die Schichteinheit gewonnen wurde, und zieht die Unterschiede an den einzelnen Tagen in Betracht, so ergiebt sich mit grosser Schärfe, dass mit zunehmender Linienintensität die Differenzen sich in gesetzmässiger Weise vergrössern.

Fig. 1, in welcher die Linienintensitäten bei *D* als Abscissen und die Differenzen derselben in Bezug auf *C* als Ordinaten eingetragen sind, veranschaulicht den Verlauf der Abweichungen. Ich beschränke mich hier auf den Hinweis auf diese interessante Thatsache mit dem Bemerkem, dass mir das Beobachtungsmaterial noch zu wenig umfangreich erscheint, um mit Bestimmtheit die Ursache der Erscheinung aussprechen zu können. Die Vermuthung, den

Grund in der ungleichen Veränderlichkeit der Linien bei *D* und *C* zu suchen, liegt ausserordentlich nahe.

Datum	Intensität der		Unterschied
	<i>D</i> -Gruppe pro 1,50 Schichteneinheiten	<i>C</i> -Gruppe	
September 1	23,2	10,2	13,0
3	22,1	9,2	12,9
4	19,5	7,6	11,9
6	24,4	11,8	12,6
10	22,3	10,0	12,3
19	20,9	8,9	12,0
22	19,4	7,3	12,1
23	17,6	6,9	10,7
24	20,2	7,8	12,4
26	18,1	6,8	11,3
27	18,2	7,0	11,2
28	24,0	10,4	13,6
29	23,0	10,4	12,6
30	24,5	12,2	12,3

Nach genauerer Kenntniss über den veränderlichen Charakter dieser tellurischen Linien in Bezug auf die schwankenden

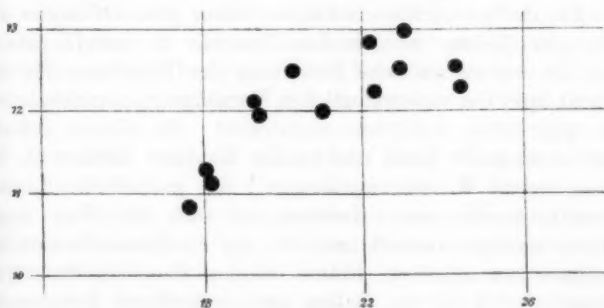


Fig. 1.

Wasserdampfmengen der Atmosphäre wird man sich künftig mit der fortlaufenden Beobachtung einer dieser Liniengruppen begnügen können. Ich möchte deshalb noch einige Bemerkungen beifügen, welche geeignet sind, die Auswahl durch Vorführung einiger Vorzüge bez. Nachtheile der beiden Spectral-gegenden bei der Beobachtung in dem bisher bekanntgegebenen Umfange zu erleichtern. Der Vortheil in der *C*-Gegend besteht im wesentlichen in der geringen Ausdehnung des untersuchten Spectrums, während andererseits die meist in grösseren

Stufenwerthen fortschreitende Scala der Vergleichslinien die Sicherheit der Messungen etwas beeinträchtigt. In der *D*-Gruppe erschwert zwar die Vertheilung der Absorptions- wie Vergleichslinien über eine grössere Strecke die Schätzung, jedoch erleichtert die grössere Anzahl der letzteren Linien die Messung nicht unerheblich. Besonders ungünstige Beobachtungsbedingungen ergaben sich bei der Schätzung der Linien bei *C* dadurch, dass bei Verwendung des Spectrums dritter Ordnung der rothe Theil bereits mit dem violetten Ende des Spectrums der nächsten Ordnung zusammenfällt; um das Spectrum dritter Ordnung unverfälscht zu erhalten, pflegt man ein rothes Glas vor der Spaltöffnung anzubringen; die dadurch verursachte Lichtschwächung wird durch Einschalten einer Concentrationslinse in den Gang der Lichtstrahlen beseitigt. Leider ist es aber nicht immer möglich gewesen, dadurch genügende Helligkeitsverhältnisse zu erzielen, sodass wiederholt die Untersuchung an dieser Stelle unterbleiben musste.

Es dürfte verfrüht erscheinen, schon jetzt auf Grund des kaum zwei Monate umfassenden Materials in eine Discussion über die wissenschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für das Verständniss der meteorologischen Vorgänge in unzugänglichen atmosphärischen Schichten einzutreten. Zu diesem Zwecke wäre es auch vor allem nothwendig, Kenntniss darüber zu besitzen, welche Wasserdampfmengen <sup>1)</sup> der wechselnden Linienintensität entsprechen. Dadurch ist auch der Weg angedeutet, welcher einzuschlagen ist, um die Brauchbarkeit der Resultate zu erhöhen. Einmal würden Feuchtigkeitsbestimmungen der Luft vom Ballon aus in gewissen Erhebungen über der Erdoberfläche gute Anhaltspunkte gewähren; doch bleibt es unerlässlich, durch simultane Beobachtungen mit gleichen physikalischen Hilfsmitteln an nahe gelegenen Thal-

1) Eine flüchtige Ueberlegung, welche von der Annahme ausgeht, dass bei übereinstimmendem Verlaufe in den Aenderungen der Wasserdampflinien und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an der Erdoberfläche die Vertheilung des Wasserdampfes in der Atmosphäre annähernd dem Hann'schen Gesetze entspricht, ergab, dass bei richtiger Linienschätzung der absolute Betrag mit einer Ungenauigkeit von 4—5 Proc. ermittelt werden kann.

und Gipfelstationen die Empfindlichkeit des Spectroskopes für diese Zwecke genauer zu studiren, und um aus der Intensität der Absorptionslinien des Wasserdampfes die Menge desselben auf dem Luftwege des Lichtstrahls nach Maass und Zahl zu ermitteln.

Bemerkenswerth erscheint mir schon jetzt der Hinweis auf einige Thatsachen, welche sich bei genauer Betrachtung der Tabelle (D) ergaben. Bezugnehmend auf die Zahlen in Columne 2 und 3, deren veränderlicher Charakter von Tag zu Tag in Fig. 2 und 3 noch übersichtlicher hervortritt, möchte ich die häufige Uebereinstimmung im monatlichen Verlaufe hervorheben. Es resultirt hieraus in gewissem Umfange die Berechtigung zur Annahme, dass in solchen Fällen die Vertheilung des Wasserdampfes in der betreffenden Luftsäule — und dann natürlich auch in grösserer Ausdehnung — der Hann'schen <sup>1)</sup> Formel entsprechend stattgefunden hat.

Mit Hinblick auf die Beobachtungen über Fernsicht er giebt sich, dass die Durchsichtigkeit der Luft durch den Wasserdampf stark beeinflusst wird; dieselbe war am grössten an den Tagen, an welchen die Linien nur geringe Intensität aufweisen. Somit bestätigen diese Resultate die bereits früher von Aitken <sup>2)</sup> gemachten Wahrnehmungen über diesen Gegenstand.

Besonders werthvoll schien mir die Prüfung der Frage über die Bedeutung des Spectroskopes für die Vorausbestimmung bestimmter Witterungserscheinungen. Die hier untersuchten Wasserdampflinien bilden Bestandtheile jener Absorptionsbänder, welche in der praktischen Meteorologie vielfach Gegenstand der Beobachtung gewesen sind, und auf deren mehr oder weniger intensives Aussehen man sich bei der Ankündigung von Niederschlägen stützt. Um die Beziehungen leichter überblicken zu können, sind in den „Bemerkungen“ der Tabelle (D) die Angaben über Regen aufgeführt. Aus dem vorliegenden Beobachtungsmateriale zeigt sich, dass in der warmen Jahreszeit die Verwendung des Spectroskops für

1) Hann, Zeitschr. d. österr. Gesellsch. f. Meteorologie 19. p. 228 bis 235.

2) Aitken, Roy. Society of Edinburgh, Febr. 19. 1894. Vgl. Nature 45. p. 544 und Meteorologische Zeitschr. p. 348—350. 1894.

die Vorausbestimmung der Niederschläge von keiner Bedeutung ist. Vergleicht man die Anzahl der Tage mit Niederschlägen und ohne das Auftreten von solchen, an denen eine ausgesprochen starke Linienintensität vorhanden war, die durch den mittleren Stufenwerth 24,0 als Minimalwerth zum Ausdruck kommt, so ergibt sich kein hervortretender Unterschied. Da nun aber auch Tage mit ganz schwachen Absorptionslinien nicht mit Sicherheit als regenfrei vorausbestimmt werden können, wie namentlich die Beobachtung am 9. August erkennen lässt,

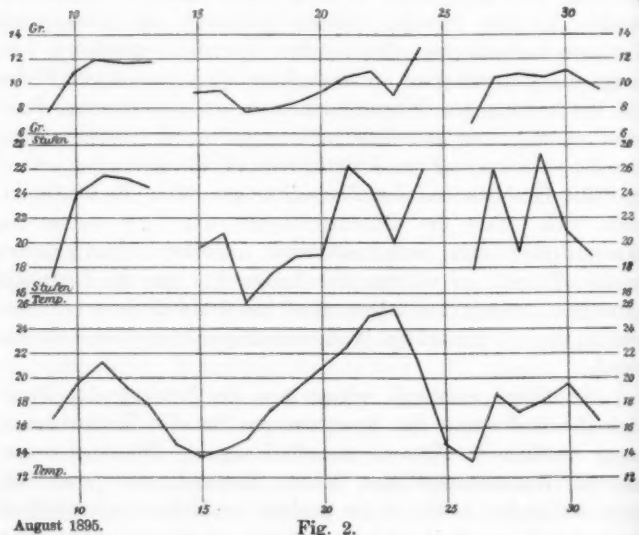


Fig. 2.

so ist die obige Behauptung völlig gerechtfertigt. Es ist allerdings nicht unmöglich, dass die Verhältnisse sich etwas günstiger gestaltet hätten, wenn man in ersterem Falle die Witterungszustände in grösserem Umkreise in Betracht gezogen hätte, da die Bedingungen für die Entstehung von Niederschlägen oft durch locale Einflüsse modificirt werden. Vergegenwärtigt man sich die Anschauung, welche in der modernen Meteorologie Platz gegriffen hat, nach der die Ausscheidung des Wasserdampfes in der Atmosphäre zum grössten Theile infolge von Bewegungsvorgängen vor sich geht und

somit keineswegs die absolute Grösse desselben für das Auftreten von Niederschlägen entscheidend ist, so wird das obige Resultat nicht überraschen.

Was nun die Ursache der Aenderungen im Wasserdampfgehalte der Luft anbetrifft, dessen veränderliche Grösse nach Tabelle (D) sich mehrmals durch Schwankungen um 7 Stufenunterschiede innerhalb 24 Stunden kundgab, so ist diese wohl weniger in den Monaten August und September auf den Wechsel in den Luftströmungen zurückzuführen. Das Studium

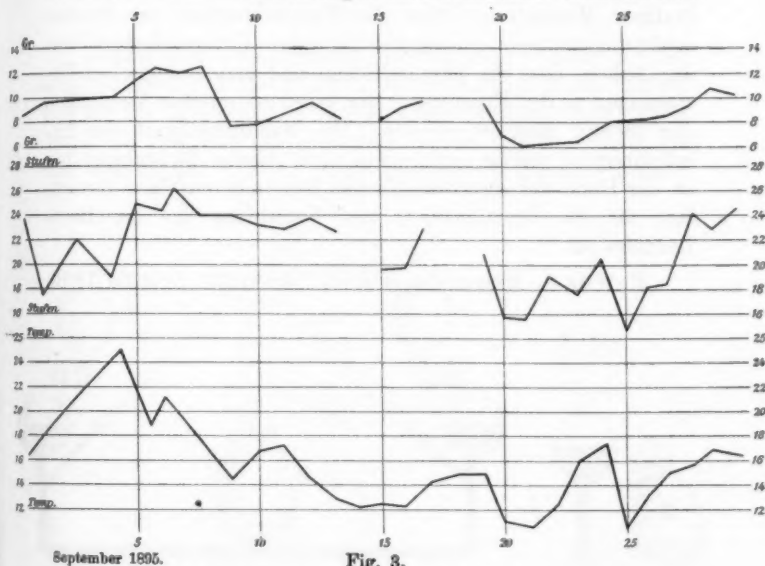


Fig. 3.

der Windverhältnisse gewährte jedenfalls keinen Anhalt für die Entscheidung der Frage. Berücksichtigt man aber die mittleren Temperaturverhältnisse an den einzelnen Tagen und verfolgt den Verlauf derselben im Zusammenhange mit den Aenderungen des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre (Fig. 2 und 3), so tritt die Abhängigkeit des einen meteorologischen Elementes von dem anderen deutlich hervor. Dies drängt zur Ansicht, dass die mittlere Temperatur derjenigen Luftschichten, welche den Hauptsitz des Wasserdampfes bilden, in gesetzmässiger Weise durch die Temperaturänderungen an



der Erdoberfläche beeinflusst wird. Danach besitzt man die Mittel, unter Hinzuziehung der Verdunstungsgrösse am Beobachtungsorte, Schlüsse über die Quantität des als Wolken oder in Form von Niederschlägen ausgeschiedenen Wasserdampfes von Tag zu Tag zu ziehen. Die Bedeutung des Spectroskops für diese Zwecke wird noch wesentlich erhöht, wenn genaue Messungen über die Höhe der Wolken (Cumulus und Cumulo-nimbus kommen wohl blos in Frage) vorliegen.

Der Charakter der vorliegenden Arbeit als einer „vorläufigen Mittheilung“ über die Verwendbarkeit der Stufenschätzungsmethode bei spectroskopischen Untersuchungen war der Anlass, dass die physikalischen und meteorologischen Beziehungen zu den Ergebnissen der spectroskopischen Messungen nur flüchtig gestreift wurden. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche sich schon nach diesen Richtungen hin an der Hand der spectroskopischen Resultate verfolgen liessen, legt für die Brauchbarkeit des Verfahrens das beredteste Zeugniß ab.

Potsdam, Meteorolog-magnet. Observat. Februar 1896.

11. Ueber eine neue Form der  
Quecksilberluftpumpe und die Erhaltung eines  
guten Vacuums bei Röntgen'schen Versuchen;  
von R. W. Wood.

Bekanntlich verschlechtert sich das hohe Vacuum in einer abgeschlossenen Hittorf'schen oder Crookes'schen Röhre, wie sie zur Erzeugung Röntgen'scher Strahlen dient, leicht durch die Zeit und den Gebrauch, indem sich Gas theils von den Glaswänden ablöst, theils aus den Electroden austritt.

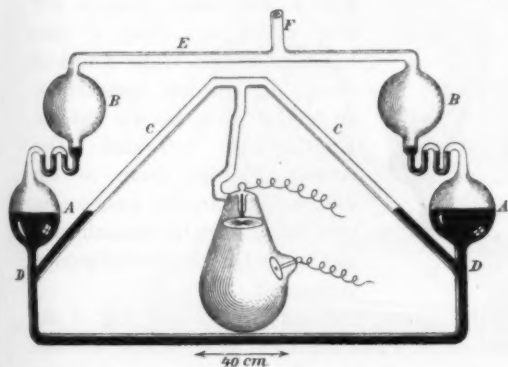


Fig. 1.

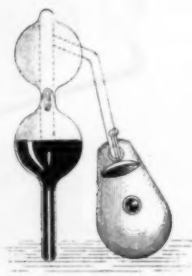


Fig. 2.

Man verbessert diese Fehler, indem man das Rohr, während es mit der Pumpe verbunden ist und von Entladungen durchsetzt wird, auf eine hohe Temperatur bringt.

Es mag dahingestellt bleiben, ob es gelingt, auf diese Weise brauchbare Röhren von unbegrenzter Haltbarkeit herzustellen. Jedenfalls dürfte es in vielen Fällen vortheilhaft sein, ein Rohr zu haben, aus welchem etwa eingetretenes Gas sofort mit Leichtigkeit wieder entfernt werden kann. Dies

erreiche ich, indem ich die Röhre mit einer sehr kleinen und handlichen Quecksilberluftpumpe verbinde, deren Form, wie ich glaube, neu ist (Fig. 1, Seitenansicht Fig. 2).

Diese Pumpe<sup>1)</sup> besteht aus zwei kleinen Kugeln *AA*, die durch ein U-Rohr miteinander verbunden sind; das Auspumpen wird erreicht durch abwechselndes Heben und Senken der beiden Kugeln.

Das Verfahren ist so einfach, dass eine Beschreibung nach beiliegender Zeichnung fast unnöthig ist. Da der Apparat ganz aus Glas besteht, Hähne sowohl wie Gummiverbindungen fehlen, so bleibt das Quecksilber stets rein, auch lässt sich mit der Pumpe rasch arbeiten, da sie doppelt wirkend ist, indem die eine Kugel sich entleert, während die andere sich füllt.

Die Röntgen'sche Röhre ist mit diesen beiden Kugeln durch Glasröhren *cc* verbunden. Die beiden oberen Kugeln *BB* sind durch das Rohr *E* verbunden, welches einen Ansatz *F* trägt, durch den Quecksilber eingeführt wird, bis die unteren Kugeln halb voll sind. Der Ansatz *F* wird dann in ein dickes Capillarrohr ausgezogen und durch einen Gummischlauch mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden.

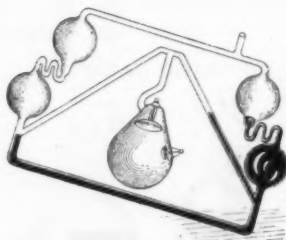


Fig. 3.

Hierauf wird der ganze Apparat in die aus Fig. 3 ersichtliche Lage gebracht und möglichst gut ausgepumpt, wonach man das Capillarrohr abschmilzt. Nunmehr ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Wenn jetzt durch Entladung in der Röntgen'schen Röhre das Vacuum sich verschlechtert und das grüne Fluoreszenzlicht verschwindet, so wird mittels der Pumpe das frei gewordene Gas in die Behälter *BB* ausge-

1) Mit meiner Erlaubniss hat Hr. Glasbläser R. Burger (Chausseestraße 2e, Berlin) diese Pumpe gesetzlich schützen lassen und ist bereit, dieselbe, mit oder ohne Röntgen'sches Rohr, auf Bestellung anzufertigen.

trieben und das gute Vacuum wieder hergestellt. Man muss natürlich Sorge tragen, dass das Quecksilber bei jeder Hebung unterhalb der Verbindungsstelle *D* der Röhren in den Kugeln sinkt.

Figuren 4 und 5 stellen eine verbesserte Form der Pumpe auf beweglichem Holzstativ dar. An Stelle des Ansatzrohres *F* ist ein Hahn mit kugeligem Gefäss angeschmolzen. Um bei einer ungeschickten Bewegung ein Eintreten des Queck-

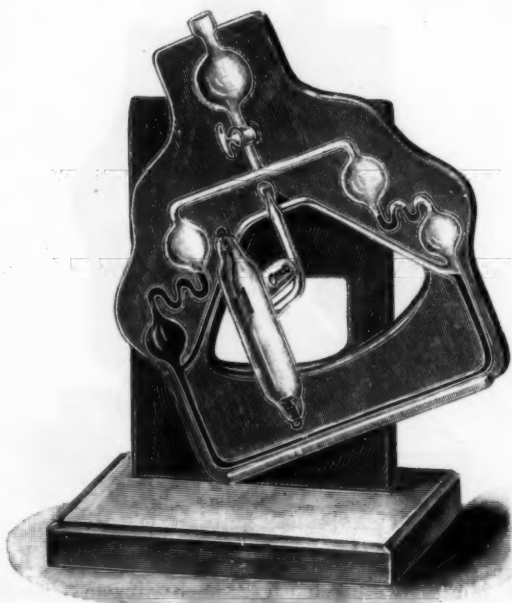


Fig. 4.

silbers in die Röntgen'sche Rohre zu vermeiden, ist eine Versicherung oberhalb der beiden Rohren *cc* angebracht. Die Pumpe in dieser Form wird von dem Fabrikanten vollständig ausgepumpt geliefert, und die Menge des Quecksilbers, welche nöthig ist, die Pumpe zu füllen, wird genau nach Gewicht angegeben.

Die Füllung der Pumpe geschieht folgendermassen. Das Quecksilber wird in die obere Kugel eingefüllt, und dann

wird der Hahn langsam und nur ein wenig geöffnet um das Quecksilber nicht zu schnell einfließen zu lassen. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass ungefähr 1 ccm Quecksilber in der Kugel stehen bleibt, damit sich die Pumpe nicht wieder mit Luft füllt.

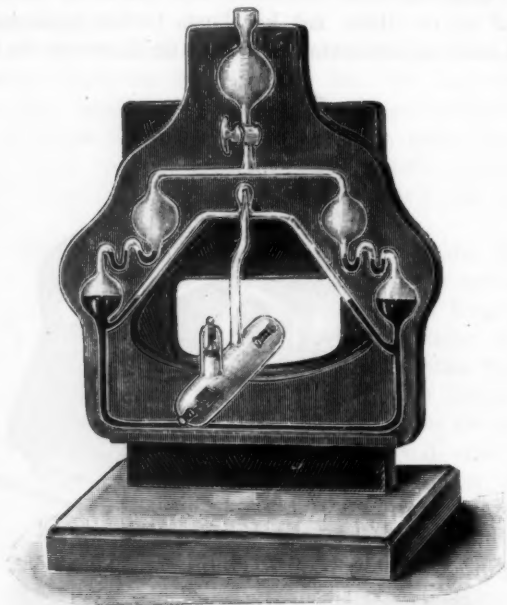


Fig. 5.

Ich bin damit beschäftigt, nach obigem Princip eine grössere Pumpe für Laboratoriumszwecke zu construiren.

Berlin, Physikalisches Institut.

#### Berichtigung.

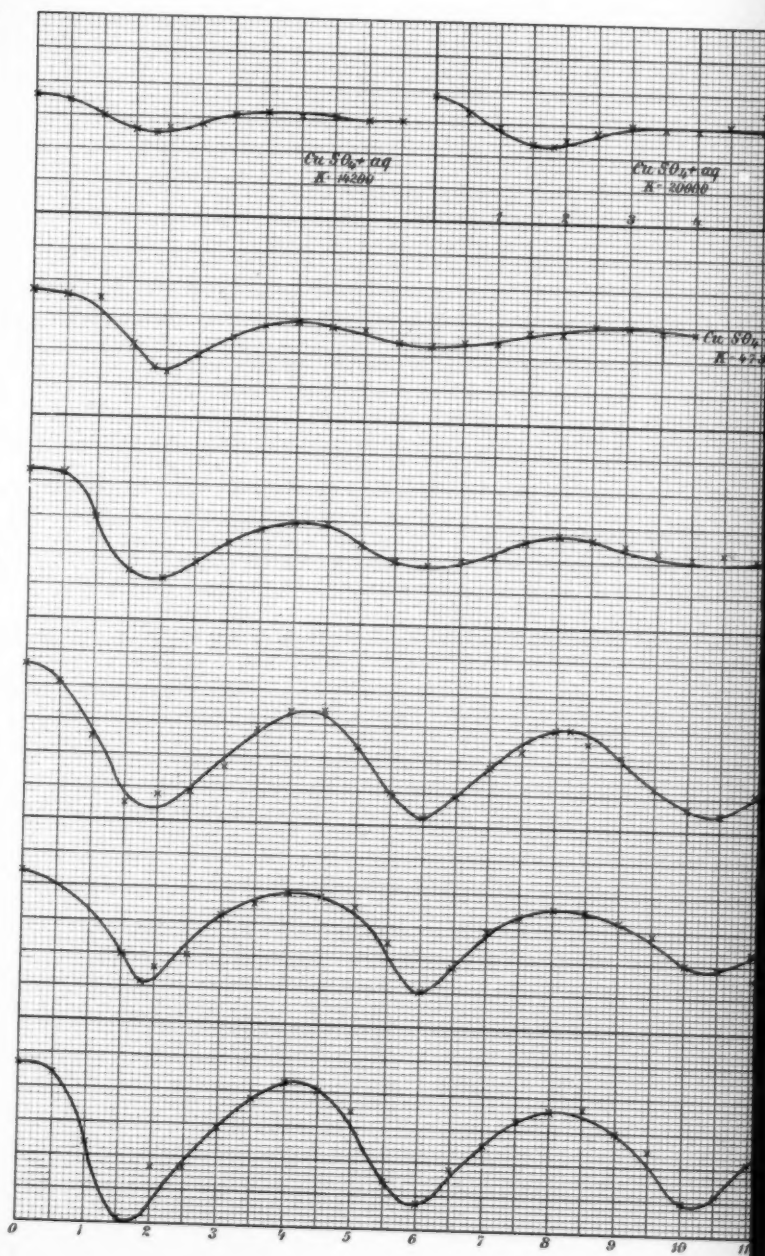
Bd. 57. C. Stumpf. p. 672, Z. 15 v. o. muss es statt: „vielleicht“ heissen: „vielmehr“.

3  
3  
-  
8

ine

ht<sup>4</sup>









Taf. I.

